11 июля

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** акад. **С. А. Векшинский,** акад. **Б. А. Казанский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 127, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА *Стр.*

К. М. Белов. Об однозначной определенности поверхностей положительной кривизны с краем 239

Ю. Л. Васильев. Минимальные контактные схемы для булевых функций четырех переменных 242

А. Г. Витушкин. Пример множества положительной длины, но нулевой аналитической емкости 246

И. М. Гельфанд и **М. И. Граев.** О разложении представлений группы Лоренца в пространствах функций, заданных на симметрических пространствах, на неприводимые представления 250

Н. В. Ефимов и **С. Б. Стечкин.** Опорные свойства множеств в банаховых пространствах и чебышевские множества 254

А. И. Мальцев. О малых моделях 258

В. Л. Мурский. Об эквивалентных преобразованиях контактных схем . . . 262

В. Я. Пан. Некоторые схемы для вычисления многочленов с вещественными коэффициентами 266

С. А. Русаков. О подгруппах сильно П-разрешимых и сильно П-отделимых групп 270

С. С. Рышков. О k-регулярных вложениях 272

Т. Б. Соломяк. Решение первой краевой задачи для квазилинейных уравнений эллиптического типа, содержащих степенные нелинейности 274

К. С. Сцилард. О распространении теоремы Фату на один класс непрерывных отображений 278

Б. А. Трахтенброт. Асимптотическая оценка сложности логических сетей с памятью 281

Ю. Ю. Трохимчук. Об условиях моногенности 285

МЕХАНИКА

В. А. Скрипкин. Алгебраические интегралы для автомодельных движений идеальной среды в релятивистском случае 287

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Я. Повзнер и **И. В. Сухаревский.** Интегральные уравнения второго рода для задач дифракции на бесконечно тонком экране 291

ФИЗИКА

Н. М. Плакида. Спектр элементарных возбуждений неидеального бозе-газа . . 295

ГЕОФИЗИКА *Стр.*

В. И. Арабаджи. Об электрических свойствах грозовых осадков 298

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. А. Кротова, Л. П. Морозова и Г. А. Соколина. Механические характеристики адгезии полимеров 302
В. И. Саррак и Р. И. Энтин. О релаксационных процессах при отдыхе и низком отпуске закаленной стали 306
М. А. Тылкина, Р. В. Кириленко и Е. М. Савицкий. Диаграмма рекристаллизации гафния 310
Л. А. Фейгин. Об искажениях решетки графита в процессе механического диспергирования 313

ТЕПЛОТЕХНИКА

М. А. Стырикович и И. Л. Мостинский. О влиянии неравномерности обогрева периметра трубы на величину критических тепловых потоков 316

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

А. Д. Таланцев. Об анализе потенциально-импульсных схем при помощи специальных операторов перехода 320

ХИМИЯ

А. Е. Агрономов, А. А. Баландин и Ю. С. Мардашев. Сравнение кинетических относительных адсорбционных коэффициентов с относительными адсорбционными коэффициентами, определенными по уравнению БЭТ 325
П. В. Зимаков и Л. М. Коган. О механизме образования альдегидов при дегидрохлорировании низших алкиленхлоргидринов 329
Л. А. Казицына, Б. В. Локшин и Ник. А. Несмеянов. Инфракрасные спектры ферроценов. К вопросу о взаимном влиянии заместителей в молекуле ферроцена 333
И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская и В. Н. Фросин. Взаимодействие ф-олефинов с гидроксиламином 337
М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский. Каталитические превращения алкилциклопропанов в присутствии платины и палладия, нанесенных на бензольный активированный уголь 341
А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян, Е. И. Васильева и Р. Х. Фрейдлина. Разделение и свойства высших α,α α,ω-тетрахлоралканов 345
Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и Б. Г. Затеев. К вопросу о взаимодействии фенилрадикалов с бензолом 347
Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская и Цао И. Присоединение силанов к непредельным соединениям в присутствии пентакарбонила железа 352
Д. М. Чижиков и В. П. Счастливый. Поведение окиси цинка в расплавах оксидов 356
Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский. Гидрогенолиз фурановых карбонилсодержащих соединений. Превращение алкилацилфуранов в шестичленные карбоциклические соединения 359

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. Виноградов, А. А. Мамаков и В. П. Павлов. Течение аномально-вязких систем при действии двух чистых сдвигов во взаимно-перпендикулярных направлениях 362
М. Я. Ген, М. С. Зискин и Ю. И. Петров. Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования 366
М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий. Сенсибилизация радиационно-химической реакции на основе перезарядки ионов 369
Г. И. Кобышев. Воздействие поверхности адсорбента на спектр люминесценции иона уранила 373
Ш. М. Коган и В. Б. Сандомирский. К электронной теории хемосорбции на реальной поверхности полупроводника 377
В. А. Пальм и А. О. Кыргесаар. К вопросу о механизме реакции между спиртами и галогенводородными кислотами 380
И. Н. Плаксин и Р. Ш. Шафеев. Воздействие йода на флотируемость сульфидных минералов 384
А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров и Р. А. Хмельницкий. Масс-спектры и строение винилацетиленовых углеводородов 386
С. С. Уразовский. Полиморфизм и электролитические свойства карбоновых кислот в растворах 389

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ *Стр.*

И. И. Китайгородский и **В. А. Блинов.** Получение термостойкого стекла методом обогащения стекла кремнеземом 392
Б. А. Захаров, В. И. Иванов и **Г. А. Крылова.** Гомогенизация целлюлозы по молекулярному весу в процессе отбелки посредством активированного окисления 396

ГЕОЛОГИЯ

Р. А. Биджиев. О четвертичной депрессии в юго-восточной части Приверхоянского краевого прогиба 398
Н. А. Богданов. Стратиграфия верхнего ордовика и нижнего силура южной части хр. Тас-хаяхтах (хр. Черского) 402
И. П. Варламов. Некоторые данные о возрасте денудационных поверхностей южной части западного склона Башкирского Урала 405
А. К. Векуа. О фауне нижнечетвертичных млекопитающих из Ахалкалаки (Южная Грузия) 408
М. А. Калмыкова. О биостратиграфическом разделении морских верхнепалеозойских отложений Дарваза 411
С. В. Младших. Ордовик Чусовского Урала 415
В. П. Солоненко. О сейсмическом районировании территории Монгольской Народной Республики 419
Ю. Ф. Чемеков. Четвертичные оледенения муссонной области Дальнего Востока СССР 423

ЛИТОЛОГИЯ

И. А. Алексина. К характеристике эолового материала восточного побережья Среднего Каспия 427

ГЕОХИМИЯ

Н. Д. Синдеева и **А. А. Годовиков.** Об изоморфизме между серой и теллуром в галените 431

ОКЕАНОЛОГИЯ

М. В. Кленова. Взвешенные вещества северной части Атлантического океана (между Шотландией и Исландией) 435

ЦИТОЛОГИЯ

Т. Ф. Полякова. Исследование полисахаридов при формировании пыльцевых зерен у традесканции 438

ГИСТОЛОГИЯ

И. Ш. Вайсман. Морфологические изменения в симпатических ганглиях при травме спинного мозга 441

ГЕНЕТИКА

М. Ключарева. Развитие хромосом в зиготе ячменя Hallidum 17 444
Н. А. Тиунова. Глютелин семян многолетней пшеницы М-2 и ее родительских форм 448

МИКРОБИОЛОГИЯ

Л. А. Галанина и **П. А. Агатов.** Влияние некоторых химических соединений на образование стрептомицина штаммом ЛС-1 Actinomyces streptomycini 450

БИОФИЗИКА

Е. М. Белавцева. Предотвращение изменений биологических объектов, вызванных нагревом в процессе исследования в электронном микроскопе . . . 453

БИОХИМИЯ

Б. Ф. Ванюшин и **А. Н. Белозерский.** Сравнительное изучение состава рибонуклеиновых кислот у высших растений 455

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. А. Кохно. О скорости роста корней клена остролистного 45

ЗООЛОГИЯ

К. С. Арбузова. К вопросу проницаемости основания домиков балянусов (Balanus improvisus Darwin) 462

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ *Стр.*

А. В. Зайцев. О состоянии гипофиза самок осетра (Acipenser güldenstädti persicus Borodin) при гипофизарной инъекции 465

ФИЗИОЛОГИЯ

К. С. Лобынцев. О васкуляризации скелетных мышц и ее изменении при тренировке 469

ЭМБРИОЛОГИЯ

Л. В. Данилова. Наблюдения над формированием миотомов у зародышей овцы (Ovis aries karakul) 473

О. Б. Шумкина. Развитие мезонефроса в зародышевом периоде у овцы и коровы (Ovis aries и Bos taurus) 477

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

K. M. Belov. Unique definition of positive curvature surfaces having a boundary 239
Iu. L. Vasil'ev. Minimum contact circuits for Boole's functions of four variables 242
A. G. Vitushkin. A set of positive length having a zero analytic capacity . . . 246
I. M. Gelfand and **M. I. Graev.** Resolution of Lorenz group representations into irreducible representations in spaces of functions defined on symmetrical spaces 250
N. V. Efimov and **S. B. Stechkin.** Some supporting properties of sets in Banach spaces as related to Chebyshev's sets 254
A. I. Mal'tsev. On small models 258
V. L. Murskii. Equivalent transformations of contact circuits 262
V. J. Pan. Schemes for the computation of polynomials with real coefficients 266
S. A. Rusakov. Semigroups of strongly Π-solvable and strongly Π-separable groups 270
S. S. Ryshkov. On k-regular imbeddings 272
T. B. Solomiak. A solution of the first boundary value problem for quasilinear elliptic equations containing power non-linearities 274
K. S. Stsilard. On the extension of Faton's theorem to a certain class of continuous mappings 278
B. A. Trachtenbrot. Asymptotic estimate of the complexity of logical nets endowled with memory 281
Iu. Iu. Trokhimchuk. Monogeneity conditions 285

MECHANICS

V. A. Skripkin. Algebraic integrals for automodel motions of an ideal medium in the relativistic case 287

MATHEMATICAL PHYSICS

A. J. Povzner and **I. V. Sukharevskii.** Second kind integral equations for problems on diffraction upon an infinitesimally thin screen 291

PHYSICS

N. M. Plakida. The spectrum of elementary excitations of a non-ideal Bose gas 295

GEOPHYSICS

V. I. Arabadghi. Electric properties of thunderstorm precipitations 298

TECHNICAL PHYSICS

N. A. Krotova, L. P. Morozova and **G. A. Sokolina.** Mechanical characteristics of the adhesion of polymers 302
V. I. Sarrak and **P. I. Entin.** Relaxation processes in the recovery and low tempering of hardened steel 306
M. A. Tylkina, R. V. Kirilenko and **E. M. Savitskii.** Hafnium recrystallization diagram 310
L. A. Feigin. Distortion of the graphite lattice in the process of mechanical dispersion 313

HEAT ENGINEERING *Pages*

M. A. Styrikovich and **I. L. Mostinskii.** The effect of a non-uniform heating of the pipe perimeter on the critical heat flow value 316

ELECTRICAL ENGINEERING

A. D. Talantzev. Analysis of potential-impulse circuits by means of special transition operators 320

CHEMISTRY

A. E. Agronomov, A. A. Balandin and **Iu. S. Mardashev.** Comparison of kinetic relative adsorption coefficients with those determined from the BET equation 325

P. V. Zimakov and **L. M. Kogan.** The mechanism of aldehyde formation on the dehydrochlorination of lower alkylenechlorhydrins 329

L. A. Kazitzyna, B. V. Lokshin and **N. A. Nesmeyanov.** The infrared spectra of ferrocenes. On the reciprocal influence of substituents in a ferrocene molecule 333

I. L. Knuniantz, E. G. Byhovskaia and **V. N. Frosin.** Interaction of φ-olefines with hydroxylamine 337

M. Iu. Lukina, S. V. Zotova and **B. A. Kazanskii.** Catalytic transformation of alkylcyclopropanes in the presence of platinum and palladium put on ashless activated charcoal 341

N. A. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetian, E. I. Vasil'eva and **R. Kh. Freidlina.** Separation and properties of higher α,α,α, ω-tetrachloralkanes 345

G. A. Razuvaev, G. G. Petukhov and **B. G. Zateev.** On the interaction of phenyl radicals and benzene 348

R. Kh. Freidlina, E. Ts. Chukovskaia and **Tsao I.** Addition of silanes to unsaturated compounds in the presence of iron pentacarbonyl 352

D. M. Chizhikov and **V. P. Schastlivyi.** The behaviour of zinc oxide in oxide melts 356

N. I. Shuikin and **I. F. Bel'skii.** Hydrogenolysis of carbonyl-containing furan-compounds. Conversion of alkylacylfurans into six-member carbocyclic compounds 359

PHYSICAL CHEMISTRY

G. V. Vinogradov, A. A. Mamakov and **V. P. Pavlov.** Flow of anomalously viscous systems under the action of two pure shears in mutually perpendicular directions 362

M. J. Gen, M. S. Ziskin and **Iu. I. Petrov.** A study of the dispersion of aluminium aerosols as dependent on the conditions of their formation 366

M. T. Dmitriev and **S. J. Pshezhetskii.** The sensibilizatiou of chemical radiation reaction on the basis charde capture by ions 369

G. I. Kobyshev. The luminescence spectrum of adsorbed uraanyl ions as affected by the surface of the adsorbent 373

Sh. M. Kogan and **V. B. Sandomirskii.** On the electron theory of chemosorption upon a real semiconductor surface 377

V. A. Pal'm and **A. O. Kyrgesaar.** On the mechanism of the reaction between alcohols and hydrohalogenic acids 380

I. N. Plaksin and **R. Sh. Shafeev.** Effect of iodine on the flotability of sulphide minerals 384

A. A. Poliakova, K. I. Zimina, A. A. Petrov and **R. A. Khmel'nitskii.** The mass spectra and structure of vinylacetylene hydrocarbons 386

S. S. Urazovskii. Polymorphism and electrolytic properties of carboxylic acids in solution 389

CHEMICAL TECHNOLOGY

I. I. Kitajgorodskij and **V. A. Blinov.** The production of heat resistant glass by increasing the concentration of silica 392

B. A. Zakharov, V. I. Ivanov and **G. A. Krylova.** The homogenization of cellulose with respect to molecular weight in the process of bleaching by activated oxidation 396

GEOLOGY

R. A. Bidzhiev. On a quaternary depression in the south-eastern part of the Near-verkhoyansk border downwraping 398

N. A. Bogdanov. The stratigraphy of the upper ordovician and lower silurian of the southern portion of the Tas-khayakhtakh ridge (Chersky mountain range) 402

I. P. Varlamov. Certain data on the age of denudation surfaces of the southern part of the western slope of the Bashkirian Urals 405

A. K. Vekua. On the fauna of lower quaternary mammals from Akhalkalaki (South Georgia) 408

Pages

M. A. Kalmykova. On the biostratigraphic distribution of marine upper paleozoic deposits of the Darvaz 411
S. V. Mladshikh. The ordovician of the Chusovaya Urals 415
V. P. Solonenko. On the seismic regional subdivision of the territory of the Mongolian People's republic 419
Iu. F. Chemekov. Quaternary glaciations within the monsoon region of the Far East of the USSR 423

LITOLOGY

I. A. Alexina. A contribution to the description of eolian sediments from the eastern littoral of the Middle Caspian 427

GEOCHEMISTRY

N. D. Sindeeva and **A. A. Godovikov.** On the isomorphism between sulphur and tellurium in galenite 431

OCEANOLOGY

M. V. Klenova. Substances in suspension in the northern part of the Atlantic (between Scotland and Iceland) 435

CYTOLOGY

T. F. Poliakova. A study of polysaccharides in the process of pollengrain formation in tradescantia 438

HISTOLOGY

I. Sh. Waissman. Morphological changes occurring in sympathetic ganglia in the case of spinal cord injury 441

GENETICS

M. Kluchareva. The development of chromosomes in a zygote of Hordeum vulgare Pallidum 17 444
N. A. Tiunova. The glutelin of the seeds of perennial wheat M-2 and its parental forms 448

MICROBIOLOGY

L.A. Galanina and **P.A. Agatov.** The effect of certain chemical compounds on the production of streptomycin by the strain LS-I of Actinomyces streptomycini 450

BIOPHYSICS

E. M. Belavtseva. How to prevent changes caused in a biological object by the heating involved in an electron microscope examinationun 453

BIOCHEMISTRY

B. F. Vaniushin and **A. N. Belozerskii.** A comparative study of the composition of ribonucleic acids in higher plants 455

PLANT MORPHOLOGY

N. A. Kokhno. On the rate of root growth in Acer platanoides L. 459

ZOOLOGY

K. S. Arbuzova. On the permeability of the shell bases of Balanus improvisus Darwin 462

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

A. V. Zaitsev. On the state of the pituitary gland of females of Acipenser Güldenstadtii persicum Borodin in the case of hypophyseal injection . . 465

PHYSIOLOGY

K. S. Lobyntsev. On the vascularization of skeletal muscles and the change it undergoes in the course of training 469

EMBRYOLOGY

L. V. Danilova. Observations carried out on myotome formation in Ovis aries Karakul embryos 473
O. B. Shumkina. The development of mesonephros in the embryonic period in Ovis aries and Bos taurus 477

Т-08129. Подписано к печати 9 VII 1959 г. Тираж 5125 экз. Зак. 1810
Формат бумаги $70\times108^{1}/_{16}$. Бум. л. $7^{3}/_{4}$ Печ. л. 21,23+8 Уч.-изд. л. 22,2

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1959 Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

К. М. БЕЛОВ

ОБ ОДНОЗНАЧНОЙ ОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНЫ С КРАЕМ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 3 IV 1959)

В исследованиях об однозначной определенности незамкнутой поверхности положительной кривизны метрикой и краевым условием, наряду с методом интегральных формул, можно использовать также систему уравнений Гаусса — Петерсона — Кодации, рассматривая в ней коэффициенты второй квадратичной формы поверхности в качестве неизвестных функций, а коэффициенты первой квадратичной формы считая заданными. Всякая теорема о единственности решения какой-либо краевой задачи для этой системы означала бы однозначную определенность (с точностью до тривиальных преобразований) поверхности с заданной метрикой при заданном условии на краю.

1. Пусть задана поверхность с радиусом-вектором $\mathbf{r}(u, v) \in W_p^{(3)}(\Gamma)$, $p > 2$, положительной всюду вплоть до края гауссовой кривизны. Выберем на ней ортогонально-изотермическую систему координат. Тогда

$$ds^2 = \Lambda(u, v)(du^2 + dv^2), \quad \Lambda > 0,$$

причем область изменения параметров можно предполагать единичным кругом Γ с границей S. Следуя И. Н. Векуа, запишем уравнения Петерсона — Кодации в виде

$$\frac{\partial w}{\partial \bar{z}} + \frac{\bar{w}}{2\sqrt{K + |w|^2}} \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{w}{2\sqrt{K + |w|^2}} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} + \frac{\partial \ln \Lambda}{\partial \bar{z}} w + \frac{1}{2\sqrt{K + |w|^2}} \frac{\partial K}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

где $w(z) = {}^1/_2(b_2^2 - b_1^1) + ib_1^2$ (b_j^i — смешанные компоненты второй квадратичной формы поверхности); K — гауссова кривизна поверхности, и рассмотрим для этого уравнения линейную краевую задачу.

$$\operatorname{Re}(z^n w)_S = g(s), \quad n > 0, \quad (2)$$

предполагая, что $g(s)$ удовлетворяет условию Гельдера с показателем λ $(0 < \lambda \leqslant 1)$. Если поверхность имеет всюду вплоть до края положительную кривизну, то справедлива следующая теорема:

Теорема 1. *Задача* (1), (2) *в классе* $W_p^{(1)}(\Gamma)$ *имеет не более одного решения.*

Эта теорема легко доказывается методами работы [1].

Заметим, что к задаче (2) сводится задача с отрицательным индексом, поставленная для произвольной области G, ограниченной контуром с кусочно-гладкой кривизной таким, что углы границы отличны от нуля, и с произвольным линейным условием вида

$$\operatorname{Re}[\alpha(s) - i\beta(s) w]_L = g(s),$$

где $\alpha(s)$ и $\beta(s)$ непрерывны по Гельдеру; $\alpha^2 + \beta^2 > 0$; L — граница области G.

2. Будем пользоваться в дальнейшем следующими обозначениями: a и b — геодезическое кручение и нормальная кривизна кривой на поверхности; ρ_{ij} — компоненты четвертой квадратичной формы. Рассмотрим тензор

$$t_{ij} = b_{ij} + i\rho_{ij}, \quad i^2 = -1.$$

Можно показать, что

$$t_{11} = \Lambda(H - \overline{w}), \quad t_{12} = t_{21} = i\Lambda\overline{w}, \quad t_{22} = \Lambda(H + \overline{w}),$$

где H — средняя кривизна. Поэтому

$$b + ia = H - \overline{w}e^{-2i\varphi} \quad \text{на } S. \tag{3}$$

Здесь φ — угол между положительным направлением края и положительным направлением оси u. Из (3) следует, что

$$\operatorname{Re}(z^2 w)_S = b - H; \tag{4}$$

$$\operatorname{Im}(z^2 w)_S = -a \tag{5}$$

(учтено, что $e^{-2i\varphi} = -e^{-2i\alpha}$, где α — аргумент комплексного числа z). Таким образом, задавая на границе поверхности геодезическое кручение или разность $b - H$, для уравнения поверхности (1) получаем соответственно задачи (1), (5) и (1), (4). Обе они имеют индекс -2 ($n = 2$) и, стало быть, верна следующая теорема.

Теорема 2. *Пусть F и F^* — две изометричные поверхности положительной кривизны, принадлежащие классу $W_p^{(3)}(\Gamma)$, $p > 2$. Если в соответствующих точках края либо $a(s) = a^*(s)$, либо $b - H = b^* - H^*$, то F конгруентна или симметрична F^*.*

В частности, поверхность положительной кривизны не может быть изогнута так, чтобы, например, геодезичезкое кручение края не изменилось ни в одной точке.

3. Эта теорема обладает большой степенью общности. Рассмотрим тот частный случай, когда $a = a^* = 0$ на краях ∂F и ∂F^*. В этом случае оба края являются линиями кривизны. Следовательно, в условиях гладкости, оговоренных выше, имеет место:

Теорема 3. *Две изометричные положительной кривизны поверхности, края которых являются линиями кривизны, конгруентны или симметричны.*

Так как нормали к поверхности вдоль линий кривизны образуют развертывающиеся поверхности, то две изометричные поверхности F и F^* с $K > 0$, нормали к которым в точках краев образуют развертывающиеся поверхности, конгруентны или симметричны.

В отношении поверхностей строго положительной кривизны это предложение является обобщением известной теоремы Гротемейера ([2]), в которой развертывающаяся поверхность предполагается конической, и всех теорем о конгруентности поверхностей со сферическими полосами у края, так как во всех этих случаях край является линией кривизны, а развертывающаяся поверхность — конической (см. ([3], [4])). Обозначим через $\vec{\eta}$ вектор тангенциальной нормали к краю поверхности. Если касательные к двум изометричным поверхностям F и F^* в точках края и в направлении $\vec{\eta}$, соответственно $\vec{\eta}^*$, образуют развертывающиеся поверхности, то F и F^* конгруентны или симметричны.

Заметим, что последние два предложения можно объединить более общей теоремой, так как аналогичное утверждение имеет место в случае, когда в них фигурируют прямые, проходящие через точки края и составляющие, скажем, с $\eta(s)$ и $\eta^*(s)$ не зависящие от s углы. Во всех этих случаях края являются линиями кривизны.

Теорема 4. *Две изометричные поверхности, края которых являются биссектрисами углов между линиями кривизны поверхностей, конгруентны или симметричны.*

Это следует из того, что в этом случае $b - H = b^* - H^* = 0$.

Теорема 5. *Две изометричные поверхности, края которых состоят из омбилических точек, конгруентны или симметричны.*

В этом случае снова $b - H = b^* - H^* = 0$. Впрочем, в этом случае края одновременно являются и линиями кривизны.

Замечание. Геодезическое кручение кривой можно рассматривать как, в известном смысле, меру уклонения в каждой точке кривой от линии кривизны. Постановка задачи об однозначной определенности поверхности в терминах кривизны представляется весьма естественной. При этом исчезает надобность в дополнительных геометрических конструкциях, которые не только затемняют суть дела, но заставляют также принять ряд предположений, не являющихся необходимыми по существу задачи (например, положение центра сферы в задачах со сферической краевой полосой).

В заключение выражаю благодарность И. Н. Векуа за постановку задачи и ценные советы при ее решении, а также Н. В. Ефимову за проявленный интерес и помощь в подготовке работы к печати

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
1 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Векуа, Матем. сборн., **31**(73), № 2, 217 (1952). [2] K. P. Grotheмeyer, Math. Zs., **55**, 253 (1953). [3] S. Gohier, C. R., **238**, 1859 (1954). [4] S. Gohier. C. R., **240**, 2291 (1955 .

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

Ю. Л. ВАСИЛЬЕВ

МИНИМАЛЬНЫЕ КОНТАКТНЫЕ СХЕМЫ ДЛЯ БУЛЕВЫХ ФУНКЦИЙ ЧЕТЫРЕХ ПЕРЕМЕННЫХ*

(*Представлено академиком М. В. Келдышем 2 IV 1959*)

1. Основная задача теории контактных схем состоит в синтезе схем с минимальным числом контактов. В принципе она решается тривиально: минимальная схема отыскивается перебором всех вариантов, возникающих при построении схемы, реализующей данную функцию. Но требуемый перебор настолько велик, что даже при небольшом числе переменных делается необозримым. Тесно связанная с общей проблемой синтеза минимальных схем задача об отыскании функции, на которой достигается $L(n)$ ([1]), как показал С. В. Яблонский ([2]), без полного перебора вообще не может быть решена.

Методы синтеза схем с минимальным числом контактов, дающие сокращение перебора, требуют преодоления очень серьезных трудностей, много теряют в общности и делаются применимыми лишь к отдельным классам функций. Но и таких результатов известно очень немного, и каждый из них является значительным достижением: К. Кардо ([3]) была установлена минимальность схемы для счетчика четности в случае n переменных; А. А. Марковым ([4]) была доказана минимальность по числу контактов контактно-вентильных схем с положительными контактами для монотонных симметрических функций от n переменных.

2. Известно, что существует 402 типа ([5,1]) функций 4 переменных и что достаточно установить минимальность схемы лишь для одной функции данного типа, так как для остальных функций этого типа можно получить схемы той же самой «структуры». Нумерация типов взята по каталогу Айкена ([6]).

Отправным пунктом настоящей работы был каталог схем для функций 4 переменных, являющийся объединением каталогов Игоннэ и Греа ([7]) и Г. Н. Поварова ([8]). Авторы этих каталогов минимальность схем не выясняли**. После упрощения более 100 схем удалось доказать минимальность всех схем полученного каталога. Общая идея всех доказательств состоит в отыскании настолько точной оценки снизу для числа контактов во всевозможных схемных реализациях данной функции, что эта оценка достигается хотя бы на одной из схем.

3,1. Введем основные понятия и сформулируем основные результаты. Понятия, которые не определены, заимствованы из работы ([1]).

Очевидно, что при немонотонности функции f по какой-либо из переменных x_i ([10]) в схеме должны быть как контактны x_i, так и $\bar{x}_i$. В случае монотонности по переменной x_i с определенностью можно говорить о наличии в схеме лишь одного из упомянутых контактов: x_i, когда f воз-

* Настоящая заметка является развитием дипломной работы автора, основные результаты которой были изложены в обзорном докладе С. В. Яблонского на Всесоюзном совещании по теории устройств релейного действия, М., 1957 г.

** Уже при подготовке настоящей заметки к печати автору стала известна статья Гоулда ([9]), в которой указываются минимальные схемы для 19 функций и приводятся оценки для функций, над которыми им ведется дальнейшая работа.

растает по переменной x_i, и $\bar{x}_i$, когда f убывает по этой переменной. Полученную из этого соображения оценку для числа контактов назовем тривиальной оценкой и обозначим через t.

Обозначим через L число контактов в схеме S, реализующей функцию f. Разность $r = L - t$ назовем избыточностью схемы S.

Пусть x_i^σ обозначает x_i при $\sigma = 1$ и $\bar{x}_i$ при $\sigma = 0$, $\bar{x}_i^\sigma = x_i^{\bar{\sigma}}$.

Под преобразованием F переменных в схеме S, реализующей $f(x_1, \ldots, x_n)$, будем понимать замену переменных $\{x_k \to x_{i_k}^{\sigma_k}\}$: $x_1 \to x_{i_1}^{\sigma_1}, \ldots, x_n \to x_{i_n}^{\sigma_n}$, при которой символ x_k во всех вхождениях в схему заменяется на $x_{i_k}^{\sigma_k}$, а $\bar{x}_k$ на $x_{i_k}^{\bar{\sigma}_k}$.

Схемы S_1 и S_2 называются изоморфными, если суіцствует такой изоморфизм несущих их сетей ([11]) и такое преобразование F переменных, при котором соответственные ребра являются носителями соответственных переменных. Минимальные неизоморфные схемы, реализующие одну и ту же функцию F, назовем изомерами. Обозначим через $L(f)$ число контактов в них.

Ненулевую избыточность имеют изомеры для четырех типов функций трех переменных:

$$\bar{x}\bar{y} \vee \bar{x}z \vee \bar{y}z, \qquad \text{(A)}$$

$$\bar{x}\bar{y}\bar{z} \vee \bar{x}yz \vee x\bar{y}z, \qquad \text{(B)}$$

$$\bar{x}\bar{y} \vee \bar{x}\bar{z} \vee \bar{y}\bar{z} \vee xyz, \qquad \text{(C)}$$

$$x + y + z \pmod 2. \qquad \text{(D)}$$

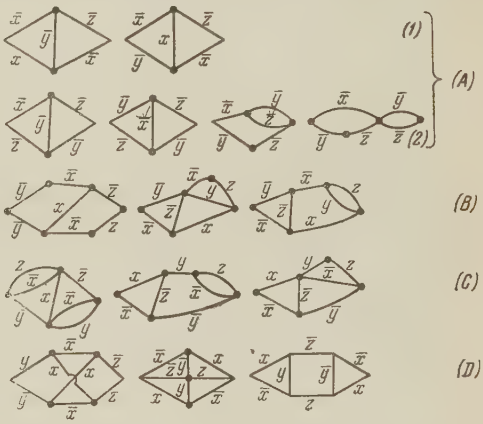


Рис. 1

Нетрудно доказать, что все изомеры для этих типов исчерпываются указанными на рис. 1.

Будем говорить, что множество δ попарно различных (символов) контактов $x_i^{\sigma_i}$ является дефектом схемы S, если в нем имеются те и только те контакты, которые имеют более одного вхождения в схему S (для любой схемы (1) рис. 1 $\delta = \{\bar{x}\}$, а для любой схемы (2) $\delta = \{\bar{y}, \bar{z}\}$). Совокупность попарно различных дефектов всех схем, изоморфных данной, назовем распределением схемы (любая схема (1) рис. 1 имеет распределение $d_1 = \{(\bar{x}), (\bar{y}), (\bar{z})\}$, а любая схема (2) имеет распределение $d_2 = \{(\bar{x}, \bar{y}), (\bar{x}, \bar{z}), (\bar{y}, \bar{y})\}$. Совокупность D попарно различных распределений для всех изомеров, реализующих функцию f, назовем распределением функции f (функция (A) имеет распределение $D = \{d_1, d_2\}$).

Конъюнкцию символов, из которых составлен дефект δ, назовем формулой дефекта, а дизъюнкцию формул дефектов, из которых составлено распределение d (или D) схемы (или функции), назовем формулой распределения схемы (или функции). Если в этих формулах $x_i^{\sigma_i}$ считать за символ независимой булевой переменной, то эти формулы будут задавать булевы функции (например, формула $x \cdot \bar{x}$ дефекта любой из схем (D) рис. 1 задает функцию двух переменных x и $\bar{x}$), которые тоже назовем соответственно дефектами, распределениями схем (функций) и обозначим через δ, d и D.

Пример. Распределения для изомеров (A) — (D): для (A) $d_1 = \bar{x} \vee \bar{y} \vee \bar{z}$, $d_2 = \bar{x}\bar{y} \vee \bar{x}\bar{z} \vee \bar{y}\bar{z}$, $D = d_1 \vee d_2 = d_1$; для (B) и (C) $d = D = \bar{x} \vee \bar{y} \vee \bar{z}$; для (D) $x\bar{x} \vee y\bar{y} \vee z\bar{z} = d = D$.

Пусть $R(\Phi)$ — минимум ранга интервалов ([1]) функции Φ и пусть $\gamma(\Phi)$ — дизъюнкция интервалов ранга $R(\Phi)$ функции Φ. Назовем $R(\Phi)$ и $\gamma(\Phi)$ соответственно **рангом и ядром** функции Φ.

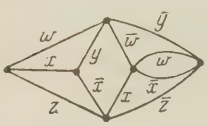


Рис. 2

Сечением функции $f(x_1, x_2, x_3, x_4)$ назовем функцию $\varphi(x_{i_1}, x_{i_2}, x_{i_3})$, полученную из f подстановкой константы вместо одной из переменных.

Пусть схема S имеет L контактов и реализует $f(x_1, x_2, x_3, x_4)$. Построим функцию $\Phi_f = \& D$ — конъюнкцию распределений D для всех сечений функции f с непустым распределением.

Теорема 1. $L \geqslant t + R(\Phi_f)$.

Теорема 2. *Пусть ядро γ_{Φ_f} таково, что f монотонна по всем входящим в него переменным. Тогда* $L \geqslant t + 2R(\Phi_f)$.

Пример. Пусть f имеет тип № 264: (0, 1, 2, 4, 7, 11, 13) (см. ([6])) $f = w(\bar{y} \vee \bar{x}\bar{z} \vee xz) \vee \bar{w}(xyz \vee x\bar{y}z \vee xy\bar{z})$. Схема S для f приведена на рис. 2. Сечения f имеют распределения $D_1 = x \vee y \vee z$ $(\bar{w} = 1)$; $D_2 = w \vee \bar{y} \vee z$ $(x = 1)$; $D_3 = x\bar{x} \vee y\bar{y} \vee z\bar{z}$ $(y = 1)$; $D_4 = w \vee x \vee \bar{y}$ $(z = 1)$ (у остальных сечений распределения пусты); $\Phi_f = \& D_i = (x \vee y \vee z)(w \vee \bar{y} \vee z)(x\bar{x} \vee y\bar{y} \vee z\bar{z})(w \vee x \vee \bar{y})$, $R(\Phi_f) = 3$, $t = 8$, $L \geqslant 8 + 3 = 11$, что доказывает минимальность схемы S.

3,2. Множество I_n всевозможных наборов $\alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$, где $\alpha_i = 0, 1$, назовем **n-мерным единичным кубом**. Множество всех r-мерных граней k-мерного подкуба куба I, покрывающих вершину α, назовем **(r, k)-звездой вершины α**. Пусть M_2 — некоторое множество двумерных граней куба I_n и α — одна из его вершин. Рассмотрим подмножества $M^{(i)}$, $M^{(i)} \subset M_2$, которые являются $(2, k)$-звездами вершины α при $k \geqslant 3$. Назовем $p = \max\limits_{M^{(i)}} k$ **порядком** вершины α относительно M_2 (если $M^{(i)}$ пусты, то p не существует).

Каждой функции $f(x_1, x_2, x_3, x_4)$ соответствует множество E_f вершин α куба I_n, где $f(\alpha) = 1$. Вершину $\alpha \in E_f$ куба I_n назовем **изолированной**, если она содержится в максимальном интервале ([1]) n-го ранга. **Диагональным сечением** функции $f(x_1, x_2, x_3, x_4)$ назовем функцию $\varphi(u, x_{i_3}, x_{i_4})$, полученную из f подстановкой $x_{i_1}^{\sigma_1} = x_{i_2}^{\sigma_2}$, где $i_k = 1, 2, 3, 4$ и $i_k \neq i_l$ при $k \neq l$. Назовем **носителями** этого диагонального сечения двумерные грани куба I_4, на которых $x_{i_1}^{\sigma_1} = x_{i_2}^{\sigma_2} = 1$ и $x_{i_1}^{\sigma_1} = x_{i_2}^{\sigma_2} = 0$.

Пусть Γ — множество тех диагональных сечений φ функции f, которые имеют ненулевую избыточность и носители которых покрывают изолированную вершину $\alpha \in E_f$. Пусть M_2 — множество носителей для $\varphi \in \Gamma$ и пусть p — порядок α относительно M_2.

Теорема 3. *Если $f(x_1, x_2, x_3, x_4)$ имеет одну изолированную вершину с $p = 3$, то у схемы S для f избыточность $r \geqslant 1$ и $L(\bar{f}) \geqslant L(f)$.*

Теорема 4. *Если $p = 4$ (в этом случае вершина обязательно изолирована), то для f и $\bar{f}$ одновременно $r \geqslant 2$ и $L \geqslant 10$.*

Теорема 5. *Если $p = 4$ и функция имеет по крайней мере два сечения с ненулевой избыточностью, то* $L \geqslant t + R(\Phi_2) + 2$.

Таблица 1

$L(f)$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Число типов	2	1	2	4	12	15	39	57	104	84	53	18	9	2

4. Для всех типов функций, кроме 40 типов, теоремы 1—5 позволяют обосновать минимальность схем. Для остальных типов получены индивидуальные доказательства минимальности.

Таблица 2

	Теоремы 1 и 2	Теоремы 3—5	Б
5	165, 169, 170		
6	13, 35, 60, 109		
7	16, 40, 73, 74, 101, 113, 166, 171, 181, 195, 201		46
8	9, 20, 21, 30, 33, 34, 50, 71, 84, 112, 117, 120, 133, 136, 137, 138, 140, 142, 149, 172, 180, 183, 184, 193, 197, 221, 236	80	
9	25, 37, 42, 44, 51, 52, 68, 75, 76, 77, 81, 83, 88, 94, 102, 115, 118, 125, 135, 141, 143, 156, 158, 161, 162, 173, 182, 187, 196, 213, 219, 222, 224, 339	43, 87, 95, 146, 148	10, 11, 36, 47, 69, 78, 210
10	26, 27, 53, 57, 92, 96, 105, 128, 129, 151, 154, 190, 192, 200, 220, 225, 228, 235	147, 159, 208, 227	28, 70, 103, 131, 132, 139, 145, 209, 214
11	55, 104*, 340*, 106*, 342*, 134, 144	91	72, 206, 212, 226
12	107, 215, 237	56	160*, 290*, 205
13			163*, 293*

Табл. 1 показывает, сколько типов функций реализуется с данным числом контактов. Табл. 2 систематизирует номера типов функций f по $L(f)$ (горизонтальные графы) и по способам получения оценки снизу для $L(f)$ (вертикальные графы; они задаются номерами теорем, из которых получены оценки). В графе Б даны номера типов, потребовавших индивидуальных доказательств. В табл. 2 не указаны: номера одного из каждой пары типов (именно тот номер, который больше), к которым принадлежат функции f и $\bar{f}$, если эти функции имеют плоские изомеры; номера типов, для которых оказалась достаточной тривиальная оценка t. Если для f неизвестен плоский изомер, то в табл. 2 даны номера типов f и $\bar{f}$ (они отмечены звездочкой).

Московский государственный университет
им М. В. Ломоносова

Поступило
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **51**, 5 (1958). [2] С. В. Яблонский, ДАН, **124**, № 1, 44 (1959). [3] C. Cardot, Ann. d. Telecommunication, febr., 75 (1952). [4] А. А. Марков, Тезисы докл. на Всесоюз. совещ. по теории устройств релейного действия, М., 1957. [5] G. Polya, J. Symb. Logik, **5**, № 3, 98 (1940). [6] Коллектив вычислительной лаборатории Гарвардского университета, Синтез электронных вычислительных и управляющих схем, ИЛ, 1954. [7] R. Higonnet, R. Gréa, Etude logique des circuits électriques et des systèmes binairs, Paris, 1955. [8] Г. Н. Поваров, Диссертация, Инст. автоматики и телемех. АН СССР, 1954. [9] R. Gould, IRE Trans., EC-7, № 3 (1958). [10] Б. И. Фиников, ДАН, **115**, № 2, 247 (1957). [11] Б. А. Трахтенброт, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **51**, 226 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

А. Г. ВИТУШКИН

ПРИМЕР МНОЖЕСТВА ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ДЛИНЫ, НО НУЛЕВОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ

(*Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 1 IV 1959*)

Введем следующие обозначения: τ — плоскость комплексного переменного $z = x + iy$; $C(e)$ — гармоническая емкость множества $e \subset \tau$; $\gamma(e)$ — аналитическая емкость множества e (см. [1] или [2]); $\varphi_e(z)$ — функция Альфорса для множества e, т. е. функция, которая конформно отображает на единичный круг внешнюю к e (содержащую бесконечно удаленную точку) компоненту его дополнения и такова, что $\lim\limits_{z\to\infty} z\varphi_e(z) = \gamma(e)$; $h(e)$ — длина множества e (по Хаусдорфу); $\delta(e) = \inf\limits_{f} h(e)$ (нижняя грань берется по всевозможным замкнутым множествам f, отделяющим e от бесконечности).

В работе [3] доказывается, что для всякого замкнутого множества e имеет место неравенство $\delta(e) \leqslant aC(e)$, где $a > 0$ — абсолютная константа. Неточность этой оценки видна хотя бы из того, что для множеств e, метрическая размерность которых меньше 1 и больше 0, $\delta(e) = 0$, а $C(e) > 0$. В течение некоторого времени считали достоверным неравенство $\delta(e) < a\gamma(e)$. Следующий пример множества, длина которого положительна, а аналитическая емкость равна нулю, опровергает это неравенство.

Построение примера. Фиксируем последовательность возрастающих натуральных чисел $n_0 = 1$, $n_k \geqslant 1$ $(k = 1, 2, \ldots)$. Построим по индукции системы отрезков $r_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ $(i_j = 1, 2, \ldots, n_{j-1};\ j = 1, 2, \ldots, k;\ k = 1, 2, \ldots)$. В качестве $r_i = r_1$ примем отрезок $0 \leqslant x \leqslant 1$. Система $\{r_{i_1 i_2 \ldots i_k}\}$ $(i_k = 1, 2, \ldots, n_{k-1})$, $i_1 \ldots, i_{k-1}$ фиксированы, получается из отрезка $r_{i_1 i_2 \ldots i_{k-1}}$ следующим образом: $r_{i_1 i_2 \ldots, i_{k-1}}$ разбивается на n_{k-1} равных отрезков $\{r'_{i_1 i_2 \ldots i_k}\}$; отрезок $r'_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ повернем в плоскости τ около его центра на прямой угол и полученный таким образом отрезок обозначим через $r_{i_1 i_2 \ldots i_k}$.

Положим

$$R^k = \sum_{p=2}^{k} \sum_{i_p=1}^{n_{p-1}} r_{i_1 i_2 \ldots i_k}.$$

Обозначим через $e_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ топологический предел последовательности множеств $\sum\limits_{p=k}^{m} \sum\limits_{i_p=1}^{n_{p-1}} r_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ $(m = k+1, \ldots;$ индексы $i_1, i_2, \ldots, i_k$ фиксированы). Для упрощения записи множества $e_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ (k фиксировано) обозначим через e_i^k $\left(i = 1, 2, \ldots, p_k,\ \text{где}\ p_k = \prod\limits_{m=1}^{k-1} n_m\right)$.

В частности, множество e_1^1, являющееся целью нашего построения, определяется как предел последовательности множеств $R^1, R^2, \ldots$

Лемма 1. *Длина каждого из множеств* e_1^1, R^1, R^2, ..., R^k, ... *равна* 1.

Действительно, так как при поворотах всякого отрезка из τ, параллельного либо вещественной оси, либо мнимой оси, около его центра на прямой угол сохраняется его проекция на каждую из прямых $y = \pm x$, то каждое из множеств R^k, а следовательно, и множество e_1^1 проектируется на указанные прямые в одни и те же отрезки длины $\sqrt{2}/2$. Поэтому $h(R^k) \geqslant 1$ $(k = 1, 2, \ldots)$ и $h(e_1^1) \geqslant 1$. С другой стороны, для каждого из перечисленных множеств нетрудно построить сколь угодно мелкое покрытие кругами с суммой диаметров, сколь угодно близкой к 1. Следовательно, $h(R^k) = h(e_1^1) = 1$.

Лемма 2. *При всяком натуральном* k $\delta(R^k) = 2$, $\delta(e_1^1) = 2$.

Доказательство аналогично доказательству леммы 1.

Лемма 3. *Пусть* e_1 *и* e_2 *— два замкнутых подмножества* τ; g *— область, лежащая в* $\tau - e_1 - e_2$, *разделяющая* e_1 *и* e_2, *ограниченная аналитическими кривыми* γ *и* γ_ρ, *являющимися линиями уровня функции Альфорса* $\varphi_\gamma(z)$ *для множества* γ; $\gamma = \{|\varphi_\gamma(z)| = 1\}$; $\gamma_\rho = \{|\varphi_\gamma| = \rho < 1\}$.

Тогда всякая аналитическая в $\tau - e_1 - e_2$ *функция* $f(z)$, *ограниченная по модулю единицей, может быть представлена в виде суммы двух функций* $f_1(z)$ *и* $f_2(z)$, *которые аналитичны всюду вне* e_1 *и* e_2 (*соответственно*) *и ограничены константой* $C_0[1 - \ln(1-\rho)]$ ($C_0 > 0$ *— абсолютная константа*).

Доказательство. Преобразование $w = \varphi_\gamma^1(z)$ переводит (однолистно) область g в кольцо $\rho < |w| < 1$.

Рассмотрим функцию

$$j(w) = f(w(z)) = j_1(w) + j_2(w),$$

где

$$j_1(w) = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_{|u|=\rho} \frac{j(u)\,du}{u-w}, \quad j_2(w) = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_{|u|=\rho} \frac{j(u)\,du}{u-w}.$$

При $|w| = \frac{1+\rho}{2}$ имеем

$$|j_1(w)| = \frac{1}{2\pi}\left|\int\limits_{|u|=\rho} \frac{j(u)\,du}{u-w}\right| \leqslant C_1, \quad \text{если } \rho < \frac{1}{2};$$

$$|j_1(w)| \leqslant C_1|\ln(1-\rho)|, \qquad \text{если } \rho \geqslant \frac{1}{2}$$

(C_1 — абсолютная константа). Следовательно,

$$|j_1(w)| \leqslant C_1[1 - \ln(1-\rho)],$$

а тогда

$$|j_2(w)| \leqslant |j(w)| + |j_1(w)| \leqslant C_2[1 - \ln(1-\rho)] \quad (|w| \leqslant 1).$$

Аналогично доказывается, что при $|w| \geqslant \rho$

$$|j_1(w)| \leqslant C_2[1 - \ln(1-\rho)].$$

Таким образом, функцию $f(z) = j(w)$ в области g удалось представить в виде суммы двух аналитических слагаемых $f_1^1(z) = j_1(w)$ и $f_2^1(z) = j_2(w)$, ограниченных в g величиной $C_2[1 - \ln(1-\rho)]$. Функция $f(z)$, будучи аналитической в $\tau - e_1 - e_2$, представима в виде суммы функций $f_1(z)$ и $f_2(z)$, аналитических в $\tau - e_1$ и $\tau - e_2$ (соответственно) Функции $f_1(z)$ и $f_2(z)$ с точностью до постоянных слагаемых могут быть выбраны единственным способом, а поэтому можно считать, что при $z \in g$ $f_1(z) = f_1'(z)$ и $f_2(z) = f_2'(z)$.

Если z и e_1 не разделены областью g, то, в силу принципа максимума для аналитических функций,

$$|f_2(z)| \leqslant C_2[1 - \ln(1-\rho)],$$

$$|f_1(z)| \leqslant |f(z)| + |f_2(z)| \leqslant 1 + C_2[1 - \ln(1-\rho)] \leqslant C_0[1 - \ln(1-\rho)].$$

Опять же в силу принципа максимума последнее неравенство остается справедливым и при всяком $z \in \tau - e_1$. Аналогичное неравенство получается для функции $f_2(z)$. Лемма доказана.

Лемма 4. *Пусть* $e = \sum_{k=1}^{n} e_k$ *есть множество из* τ; $f(z) = u(z) + iv(z)$ — *функция, обладающая следующими свойствами*: 1) *множество* e_k *замкнуто и расположено внутри области* g_k, *ограниченной жордановой дугой* γ_k, *длина которой не превосходит* C_3/n, *область* g_k *содержит точку* $z_k = x_k = k/n$, *области* g_k *попарно не пересекаются*; 2) *функция* $f(z)$ *аналитична вне множества* e *и ограничена по модулю константой* C_4, $\lambda(e) \geqslant \varepsilon > 0$, *где* $\lambda(e)$ — *вещественная часть величины* $\lambda(e) + i\mu(e) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma_0} f(z)dz$.

Тогда при $n \geqslant C_5$ $\lambda = \max_k |\lambda(e_k)| \geqslant \frac{1+\delta}{n}\lambda(e)$, *где* $\lambda(e_k)$ *есть вещественная часть выражения* $m(e_k) = \lambda(e_k) + i\mu(e_k) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma_k} f(z)\,dz$; $\delta > 0$ — *константа, зависящая лишь от* ε (C_3, C_4, C_5 — *абсолютные константы*).

Доказательство. Фиксируем $z = x_0 < 0$ и оценим снизу значение $|f(x_0)|$. Имеем:

$$f(x_0) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma_0} \frac{f(z)\,dz}{z - x_0} = \frac{1}{2\pi i}\sum_{k=1}^{n}\int_{\gamma_k} \frac{f(z)\,dz}{z - x_0} =$$

$$= \frac{1}{2\pi i}\sum_{k=1}^{n}\int_{\gamma_k}\left[\frac{f(z)}{x_k - x_0} + f(z)\left(\frac{1}{z - x_0} - \frac{1}{x_k - x_0}\right)\right]dz =$$

$$= \frac{1}{2\pi i}\sum_{k=1}^{n}\left[\frac{2\pi i}{x_k - x_0}(\lambda(e_k) + i\mu(e_k)) + \int_{\gamma_k}\frac{(x_k - z)f(z)\,dz}{(z - x_0)(x_k - x_0)}\right],$$

следовательно,

$$|u(x_0)| \geqslant \left|\sum_{k=1}^{n}\frac{\lambda(e_k)}{x_k - x_0}\right| - \frac{1}{2\pi}\sum_{k=1}^{n}\frac{C_3}{n}\,\frac{C_3C_4}{n(x_k - x_0 - C_3/n)},$$

т. е., если n достаточно велико, то

$$|u(x_0)| \geqslant \left|\sum_{k=1}^{n}\frac{\lambda(e_k)}{x_k - x_0}\right| - \frac{C_6}{n}\left|\sum_{k=1}^{n}\frac{1}{x_k - x_0}\,\frac{1}{n}\right|.$$

Далее, обозначая через ν число всех таких множеств системы $\{e_k\}$, для каждого из которых $\lambda(e_k) \leqslant {}^1/_2\lambda = {}^1/_2\max|\lambda(e_k)|$, получаем

$$|u(x_0)| \geqslant n\left|\sum_{k=1}^{n}\frac{\lambda(e_k)}{x_k - x_0} - \frac{1}{n}\right| - \frac{C_7}{n}\left|\frac{1}{x_0}\right| \geqslant$$

$$\geqslant \frac{\lambda}{2}n\left[\ln\frac{1}{\nu/n - x_0} - \ln(1 - x_0)\right] - \lambda n\frac{\nu}{n}\left|\frac{1}{x_0}\right| - \frac{C_7}{n|x_0|}.$$

Можно предполагать, что $\lambda \leqslant 2\lambda(e)/n$, ибо в противном случае в качестве δ можно принять 1. А тогда, считая $|x_0|$ достаточно малым по сравне-

нию с 1 и достаточно большим по сравнению с $1/n$, получаем

$$|u(x_0)| \geqslant \frac{\lambda n}{2} \ln \frac{n}{\nu - nx_0} - \frac{\lambda\nu}{|x_0|} - \geqslant$$

$$\geqslant \frac{\varepsilon}{2}\left[\ln \frac{n}{\nu - nx_0} - \frac{\nu}{n - |x_0|}\right] - 1.$$

А так как $|u(x_0)| \leqslant C_4$, то

$$\ln \frac{n}{\nu - nx_0} - \left|\frac{\nu}{nx_0}\right| \leqslant \frac{2(C_4+1)}{\varepsilon} = C_8.$$

Следовательно, $\nu \geqslant C(\varepsilon) n$, где $C(\varepsilon) > 0$ зависит лишь от ε. А тогда из неравенства $\lambda(e) \leqslant \lambda(n-\nu) + {}^1/_2 \lambda\nu$ получаем

$$\lambda \geqslant \frac{\lambda(e)}{n - {}^1/_2 \nu} = \frac{2}{2 - C(\varepsilon)} \frac{\lambda(e)}{n} = \frac{1-\delta(\varepsilon)}{n} \lambda(e).$$

Лемма доказана.

Теорема. *Если последовательность чисел $n_i \geqslant n_0$ ($i = 1, 2, \ldots$; n_0 — достаточно большая абсолютная константа), то для соответствующего множества e_1^1 (см. построение) $h(e_1^1) = 1$, $\gamma(e_1^1) = 0$.*

Доказательство. Предположим, что $\gamma(e_1^1) = \varepsilon > 0$. Тогда для функции $f(z) = \varphi_{e_1^1}(z)$ получаем $\lim\limits_{z\to\infty} zf(z) \frac{1}{2\pi i} \int\limits_{|z|=2} f(z)\,dz = \varepsilon$. В силу леммы 3 при всяком k функция $f(z)$ может быть представлена в виде $f(z) = \sum\limits_{i=1}^{p_k} f_i^k(z)$, где $f_i^k(z)$ — функция, аналитическая вне соответствующего множества e^{ik} и ограниченная некоторой абсолютной константой C_4. Полагая $h_k = 1 \Big/ \prod\limits_{i=1}^{k-1} n_i$, из леммы 4 получаем, что при некотором i

$$|\lambda(e_i^2)| \geqslant \frac{\varepsilon}{n}(1+\delta) = \varepsilon h_2 (1+\delta),$$

где $\lambda(e_i^k) = \operatorname{Re}[\lim\limits_{z\to\infty} z f_i^k(z)]$. Следовательно, при некотором i

$$|\lambda(e_i^3)| \geqslant \frac{1}{n_2} \varepsilon h_2 (1+\delta) = \varepsilon h_3 (1+\delta).$$

Рассуждая аналогично при всяком нечетном k, получаем, что при некотором $i \leqslant p_k$

$$|\lambda(e_i^k)| \geqslant \varepsilon h_k (1+\varepsilon)^{(k+1)/2}.$$

Но так как e_i^k имеет диаметр, не превосходящий $2h_k$, то $|\lambda(e_i^k)| \leqslant C_4 \cdot 2\pi h_k$. Таким образом, получаем неравенство $\varepsilon h_k (1+\delta)^{(k-1)/2} \leqslant 2\pi C_4 h_k$, которое при достаточно больших k противоречиво. Следовательно, $\varepsilon = 0$, т. е. $\gamma(e_1^1) = 0$. В силу леммы 1 $h(e_1^1) = 1$. Теорема доказана.

Следствие 1. Для множества e_1^1 $\delta(e_1^1) > 0$, а $\gamma(e_1^1) = 0$.

Следствие 2. Для всякого n можно построить замкнутое ограниченное множество такое, что длина всякой линии уровня его функции Альфорса будет не менее, чем $n\gamma(e)$.

Указанным свойством обладает множество R^k, если только k достаточно велико.

Следствие 3. Несмотря на то, что длина множества e_1^1 положительна, всякая аналитическая вне e_1^1 ограниченная функция обязана быть константой. Последнее вытекает из того, что $\gamma(e_1^1) = 0$ ([1]).

Поступило
1 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. V. Ahlfors, Duke Math. J., **14**, 1 (1947), [2] А. Г. Витушкин, ДАН, **123**, № 5 (1958). [3] А. Г. Витушкин, ДАН, **123**, № 6 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР И. М. ГЕЛЬФАНД и М. И. ГРАЕВ

О РАЗЛОЖЕНИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ГРУППЫ ЛОРЕНЦА В ПРОСТРАНСТВАХ ФУНКЦИЙ, ЗАДАННЫХ НА СИММЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВАХ, НА НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

1. Пусть G — группа Лоренца, т.е. группа комплексных матриц второго порядка $g = \left\| \begin{smallmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{smallmatrix} \right\|$ с определителем 1; X — симметрическое пространство с группой движений G. Сопоставим каждому g из G оператор сдвига T_g в пространстве функций $f(x)$ на X : $T_g f(x) = f(xg)$ *. Требуется разложить полученное представление группы G на неприводимые представления.

Существует два симметрических пространства размерности 3 с группой движений G ([1]). Одно из них — обычное трехмерное пространство Лобачевского. Разложение представления группы G в пространстве Лобачевского было получено в ([2]). При этом существенно использовалась компактность подгруппы вращений в пространстве Лобачевского. В данной заметке дается разложение представления в другом симметрическом пространстве с группой движений G. Подгруппа вращений в этом пространстве уже не компактна; она локально изоморфна подгруппе вещественных матриц второго порядка.

Укажем две модели рассматриваемого пространства X. Первая модель — внешность сферы («абсолюта») в трехмерном вещественном проективном пространстве; движения — дробно-линейные преобразования, сохраняющие внешность сферы**. Другая модель — совокупность всех эрмитовых матриц $x = \left\| \begin{smallmatrix} a & b \\ \bar{b} & c \end{smallmatrix} \right\|$ с определителем $ac - b\bar{b} = -1$; матрицы x и $-x$ считаются отождествленными. Каждое $g \in G$ задает движение $x \to g^* x g$.

2. Сперва определим орисферы в пространстве X. В пространстве Лобачевского орисферами называются сферы «бесконечно большого радиуса», т. е. сферы, касающиеся абсолюта. Они получаются движениями из подгруппы, сопряженной с группой Z матриц вида $\left\| \begin{smallmatrix} 1 & \zeta \\ 0 & 1 \end{smallmatrix} \right\|$. Орисферами в пространстве X также назовем многообразия, порожденные движениями из подгруппы, сопряженной с Z. Известно, что в пространстве Лобачевского орисферы могут быть переведены движениями одна в другую. В пространстве же X имеется два транзитивных семейства орисфер; одно, как и в пространстве Лобачевского, состоит из поверхностей, касающихся абсолюта; второе состоит из всевозможных прямых, касающихся абсолюта.

Пусть теперь $f(x)$ — финитная бесконечно дифференцируемая функция на X. Сопоставим ей функцию $\varphi(\omega)$ в пространстве орисфер на X. А именно, значение $\varphi(\omega)$ на орисфере ω определим как интеграл $f(x)$ по ω. Представление в пространстве X при этом переходит в представление в пространстве орисфер. Задача о разложении представления в пространстве X сводится тем самым к следующим двум задачам: 1) разложить

* xg обозначает точку, в которую переводится x движением g.

** Внутренность сферы с той же группой движений есть одна из моделей обычного пространства Лобачевского.

представление группы G в пространстве орисфер на неприводимые представления; 2) выразить функцию $f(x)$ через ее интегралы по орисферам

Решение первой задачи осуществляется элементарно с помощью преобразования Фурье — Меллина ([2]). Мы приведем здесь решение второй задачи.

Вторая задача допускает следующую эквивалентную формулировку. *Требуется разложить δ-функцию в пространстве X на орисферные волны*, т. е. на функции, сосредоточенные на орисферах. Поскольку пространство X однородно, достаточно получить разложение δ-функции, сосредоточенной в какой-либо фиксированной точке x_0.

Зададим в пространстве точку $x_0 = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix}$, и пусть $\delta(x)$ обозначает δ-функцию в пространстве X, сосредоточенную в точке x_0. Подгруппа вращений V вокруг точки x_0 состоит из матриц $v = \begin{Vmatrix} \alpha & \beta \\ \bar{\beta} & \bar{\alpha} \end{Vmatrix}$, $|\alpha|^2 - |\beta|^2 = 1$ (определяющих «собственные вращения») и из матриц $v = \begin{Vmatrix} \beta & \alpha \\ -\bar{\alpha} & -\bar{\beta} \end{Vmatrix}$, $|\alpha|^2 - |\beta|^2 = 1$ (определяющих «несобственные вращения»).

Введем функцию $r(x)$ в пространстве X: если $x = \begin{Vmatrix} a & b \\ \bar{b} & c \end{Vmatrix}$, то

$$r(x) = \left(\frac{a-c}{2}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{a-c}{2}\right)^2\right]^{-3/2}, \quad \text{когда } \left|\frac{a-c}{2}\right| < 1;$$
$$r(x) = 0, \quad \text{когда } \left|\frac{a-c}{2}\right| > 1. \tag{1}$$

Разложение $\delta(x)$ на орисферные волны задается формулой

$$\delta(x) = \frac{2}{\pi}\int \delta''\left[|(v^* x v)_{11}| - 1\right] d\mu(v) + \frac{2\sqrt{2}}{\pi} r(x), \tag{2}$$

где $d\mu(v)$ — инвариантная мера в подгруппе вращений, а интегрирование ведется только по собственным вращениям.

Поясним эту формулу. Матрицы x, удовлетворяющие уравнению $(v^* x v)_{11} = \pm C$, где $v \in V$, $C \neq 0$, определяют двумерную орисферу в пространстве X; в частности, $(v^* x v)_{11} = \pm 1$ есть уравнение двумерной орисферы, проходящей через точку x_0. Следовательно, *функция $\delta''\left[|(v^* x v)_{11}| - 1\right]$ сосредоточена на орисфере, проходящей через точку x_0, а первое слагаемое в формуле* (2) *есть усреднение этих функций по совокупности орисфер, проходящих через точку x_0.*

С другой стороны, рассмотрим конус с вершиной в точке x_0, касательный к абсолюту. Его образующими являются одномерные орисферы, проходящие через точку x_0. Будем поворачивать эти орисферы в касательной плоскости к абсолюту вокруг точки касания на угол θ, $0 \leqslant \theta < \pi/2$. Получаемые орисферы образуют расслоение внешней части конуса. Точнее, через каждую точку пространства X, лежащую вне конуса, за исключением многообразия размерности 2, проходит одна и только одна такая орисфера. Оказывается, что *введенная функция $r(x)$ сосредоточена как раз во внешней части конуса и постоянна на каждой из построенных одномерных орисфер.*

3. Укажем, на какие неприводимые представления раскладываются представления в пространствах орисфер.

Напомним, что неприводимые представления группы Лоренца (основной серии) реализуются ([3]) в пространстве функции $f(z)$, $z = x + iy$, удовлетворяющих условию $\int |f(z)|^2 dx\,dy < \infty$. Они задаются целым индексом n и вещественным параметром ρ. Оператор представления, отвечающий матрице $g = \begin{Vmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{Vmatrix}$, задается формулой

$$T_g f(z) = f\left(\frac{\alpha z + \gamma}{\beta z + \delta}\right) |\beta z + \delta|^{-n+i\rho-2} (\beta z + \delta)^n. \tag{3}$$

Оказывается, что представление в пространстве двумерных орисфер раскладывается в континуальную сумму неприводимых представлений с индексом $n = 0$ (представления класса 1), причем каждое неприводимое представление входит в разложение с кратностью 2. Представление же в пространстве одномерных орисфер раскладывается в дискретную сумму неприводимых представлений с индексом $\rho = 0$ и четным n; каждое неприводимое представление входит в разложение с кратностью 1.

4. Разложение представления

$$T_g f(x) = f(g^* x g) \tag{4}$$

в пространстве X эрмитовых матриц $x = \left\| \begin{matrix} a & b \\ \bar{b} & \end{matrix} \right\|$ с определителем $ac - b\bar{b} = -1$ (по условию, матрицы x и $-x$ отождествляются) на неприводимые представления задается следующими формулами.

Пусть $f(x) = f(a, b)$ — финитная бесконечно дифференцируемая функция в пространстве X. Тогда

$$f(a,b) = C_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\rho + 2i) \int |a - bz - \bar{b}\bar{z} + cz\bar{z}|^{-i\rho/2-1} \varphi_1(z, \rho)\, dz\, d\bar{z} +$$

$$+ C_2 \sum_{n=1}^{\infty} n \int e^{-2in \arg \frac{\bar{b}z - a}{z}} \delta(a - bz - \bar{b}\bar{z} + cz\bar{z})\, \varphi_2(z; 4n)\, dz\, d\bar{z}, \tag{5}$$

где

$$\varphi_1(z; \rho) = \int f(a,b) |a - bz - \bar{b}\bar{z} + cz\bar{z}|^{i\rho/2-1} \frac{da\, db\, d\bar{b}}{|a|}; \tag{6}$$

$$\varphi_2(z; 4n) = \int f(a,b) e^{2in \arg \frac{\bar{b}\bar{z} - a}{z}} \delta(a - bz - \bar{b}\bar{z} + cz\bar{z}) \frac{da\, db\, d\bar{b}}{|a|}. \tag{7}$$

Здесь $\delta(\ )$ обозначает δ-функцию; $\frac{da\, db\, d\bar{b}}{|a|}$ есть инвариантная мера в пространстве X. Когда функция $f(x)$ преобразуется по представлению (4), соответствующие функции $\varphi_1(z; \rho)$, $\varphi_2(z; 4n)$ преобразуются по неприводимым представлениям

$$T_g \varphi_1(z; \rho) = \varphi_1\left(\frac{\alpha z + \gamma}{\beta z + \delta}; \rho\right) |\beta z + \delta|^{i\rho - 2}, \tag{8}$$

$$T_g \varphi_2(z; 4n) = \varphi_2\left(\frac{\alpha z + \gamma}{\beta z + \delta}; 4n\right) (\beta z + \delta)^{2n-1} \overline{(\beta z + \delta)}^{-2n-1}. \tag{9}$$

Имеет место формула Планшереля

$$\int f(a,b) \overline{f(a,b)} \frac{da\, db\, d\bar{b}}{|a|} =$$

$$= C_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^2 d\rho \int |\varphi_1(z; \rho)|^2\, dz\, d\bar{z} + C_2 \sum_{n=1}^{\infty} n \int |\varphi_2(z; 4n)|^2\, dz\, d\bar{z}. \tag{10}$$

Эта формула получается из разложений (5) и (6), (7) следующей формальной выкладкой. В интеграле $\int f(a,b) \overline{f(a,b)} \frac{da\, db\, d\bar{b}}{|a|}$ заменяем функцию $\overline{f(a,b)}$ ее разложением по формуле (5). Затем следует изменить порядок интегрирования и применить к полученному выражению формулы (6) и (7).

Заметим, что в разложение представления в пространстве X входит $^1/_4$ дискретной серии: индекс n пробегает не все целые значения, а лишь значения, кратные 4. Если эрмитовы матрицы x и $-x$ не отождествлять между собой, то мы получим расширение пространства X, уже не являющееся симметрическим пространством. Разложение представления в этом пространстве осуществляется по аналогичным формулам, однако в разложение входит уже $^1/_2$ дискретной серии: индекс n пробегает все четные числа.

Поступило
5 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Клейн, Неевклидова геометрия, 1935. [2] И. М. Гельфанд, М. И. Граев, Тр. Матем. общ., 8, 321 (1959). [3] И. М. Гельфанд, М. А. Наймарк, Изв. АН СССР, сер. матем., 11, 411 (1947).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

Н. В. ЕФИМОВ и С. Б. СТЕЧКИН

ОПОРНЫЕ СВОЙСТВА МНОЖЕСТВ В БАНАХОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ И ЧЕБЫШЕВСКИЕ МНОЖЕСТВА

(*Представлено академиком П. С. Александровым 20 III 1959*)

Множество M в метрическом пространстве R мы называем чебышевским, если для любой точки $x \in R$ существует единственная точка $y \in M$ такая, что расстояние $\rho(x, y) = \rho(x, M)$. Свойства чебышевских множеств в конечномерных банаховых пространствах изучались многими авторами ([1–10]). В этой заметке устанавливается несколько предложений о чебышевских множествах в бесконечномерных банаховых пространствах, дополняющих результаты нашей заметки ([11]), где доказана выпуклость компактных чебышевских множеств, лежащих в банаховом пространстве с равномерно малым перекосом (этот класс пространств включает L_2). Здесь мы рассматриваем чебышевские множества в равномерно выпуклом банаховом пространстве (тем самым, в любом L_p, $p > 1$); результаты относятся к множествам, относительно которых предполагается только ограниченная компактность (т. е. компактность пересечения с каждым замкнутым шаром).

Мы доказываем, что каждое ограниченно компактное чебышевское множество, лежащее в равномерно выпуклом и гладком банаховом пространстве, является выпуклым. В доказательстве существенно использованы опорные свойства a-оболочек данного множества и a-выпуклых множеств, которым посвящена первая часть заметки. Кроме того, в терминах a-выпуклости характеризуются ограниченно компактные чебышевские множества в равномерно выпуклых не гладких пространствах.

1. Опорные свойства a-выпуклых множеств. Пусть X — банахово пространство; $M \subset X$ — данное множество; a — данное положительное число; E_a — произвольный шар радиуса a ($E_a(\xi)$ обозначает в дальнейшем шар с центром ξ).

Определение. Назовем a-оболочкой множества $M \subset X$ пересечение дополнений всех открытых шаров E_a, не пересекающих M; a-оболочку M будем обозначать через $(M)_a$. Множество M назовем a-выпуклым, если $M = (M)_a$.

Замкнутый шар $\bar{E}_a$ назовем опорным к множеству M в точке $x_0 \in M$, если внутри $\bar{E}_a$ нет точек M и x_0 лежит на границе $\bar{E}_a$.

Множество M будем называть телом, если оно имеет внутренние точки и всякая его граничная точка является предельной для внутренних. Наконец, a-выпуклым телом назовем замыкание открытого ядра a-выпуклого множества (имеющего внутренние точки).

Мы изучаем здесь опорные свойства a-выпуклых тел, имея в виду при этом выяснение вопроса, насколько обширно множество тех точек границы a-выпуклого тела, в которых существует по крайней мере один или точно один опорный шар радиуса a. Поставленный вопрос является аналогом задачи о существовании и единственности опорной гиперплоскости в граничных точках обычного выпуклого тела. Как известно, имеют место следующие две теоремы Мазура ([12]):

1) Если X — любое банахово пространство, то в каждой граничной точке произвольного выпуклого тела $K \subset X$ существует по крайней мере одна гиперплоскость, опорная к телу K.

2) Если X — сепарабельное банахово пространство, то на границе выпуклого тела $K \subset X$ существует множество второй категории, в каждой точке которого имеется точно одна гиперплоскость, опорная к телу K.

При тех же условиях на пространство X аналоги этих теорем для a-выпуклых тел неверны. В самом деле, рассмотрим следующие примеры:

1) Пусть X — пространство l_2, $a > 0$ — данное число; построим множество $M = X - \bigcup_{k=1}^{\infty} E_a(\xi_k)$, где $\xi_k = \{0, \ldots, 0, c_k, 0, \ldots\}$, $c_k = a + 1/k$. Можно показать, что M есть a-выпуклое тело, граница которого содержит нулевую точку $\theta = \{0, \ldots, 0, \ldots\}$, причем в точке θ не существует шара, опорного к телу M.

2) Пусть X — двумерное банахово пространство, которое получается из эвклидовой плоскости, если в качестве единичного шара принять эвклидов квадрат E. Очевидно, X — сепарабельное пространство, причем в каждой граничной точке E существует бесчисленное множество опорных шаров данного радиуса.

Заметим еще, что возможен случай, когда в каждой точке границы некоторого выпуклого тела существует точно один опорный шар данного радиуса, но имеются граничные точки с неединственной опорной плоскостью. Достаточно рассмотреть двумерное банахово пространство, которое получается из эвклидовой плоскости, если в качестве единичного шара принять непустое пересечение двух равных эвклидовых кругов с разными центрами; тогда принятый единичный шар обладает указанными свойствами. Таким образом, задача о существовании и единственности опорного шара существенно отлична от соответствующей задачи об опорных гиперплоскостях.

Можно получить, однако, аналог второй теоремы Мазура для a-выпуклых тел в банаховом пространстве при некоторых условиях на единичную сферу. Именно, будем рассматривать банахово пространство X, подчиненное условию: любому $\varepsilon > 0$ соответствует $\delta(\varepsilon) > 0$ такое, что для любых $x_1, x_2 \in X$, $\|x_1\| = \|x_2\| = 1$, $\|x_1 - x_2\| \geqslant \varepsilon$ выполняется неравенство $\left\| \frac{x_1 + x_2}{2} \right\| \leqslant 1 - \delta(\varepsilon)$; такое банахово пространство называется равномерно выпуклым ([13]). Сепарабельность пространства не предполагается.

Лемма 1. *Пусть даны точки* a, $b \in X$, *причем* $\|a\| \geqslant \|b\| > 0$; *пусть, далее,* $b' = -\frac{\|b\|}{\|a\|} a$, $\rho(b, b') \geqslant d_1 > 0$.

Тогда $\rho(a, b) \leqslant \|a\| + \left(1 - 2\delta\left(\frac{d_1}{\|b\|}\right)\right)\|b\|$.

Лемма 2. *Пусть в пространстве* X *даны два шара* $E_{a_1}(\xi_1)$, $E_{a_2}(\xi_2)$ *и точка* η, *причем*

$$\|\xi_1\| = a_1, \quad \|\xi_2\| = a_2, \quad \|\eta\| = c, \quad \rho(\xi_1, \xi_2) \geqslant d > 0,$$

$$0 < a \leqslant a_1 \leqslant a + \varepsilon, \quad a \leqslant a_2 \leqslant a + \varepsilon, \quad 0 < b \leqslant c \leqslant b + \varepsilon.$$

Тогда если

$$0 < \varepsilon \leqslant \min\left\{\frac{d}{4}; \frac{b}{2}\delta\left(\frac{d}{4a}\right)\right\},$$

то

$$\min\{\rho(\eta, \xi_1), \rho(\eta, \xi_2)\} < a + b.$$

Эта лемма выводится из леммы 1. С помощью леммы 2 доказывается следующая теорема (аналог второй теоремы Мазура):

Теорема 1. *Пусть X — равномерно выпуклое банахово пространство, $a>0$ и M — некоторое a-выпуклое тело в пространстве X. Тогда на границе M существует множество второй категории, в каждой точке которого имеется точно один шар радиуса a, опорный к телу M.*

2. Чебышевские множества в равномерно выпуклых пространствах. Из дальнейшего следует, что всякое ограниченно компактное чебышевское множество в равномерно выпуклом пространстве является a-выпуклым при любом $a>0$. Однако это свойство еще не характеризует чебышевские множества, так как, например, в трехмерном эвклидовом пространстве всякое плоское замкнутое множество обладает тем же свойством. Поэтому содержательные характеристики чебышевских множеств приходится выражать в виде свойств их b-расширений ([10]), которые являются телами.

Теорема 2. *Пусть M — ограниченно компактное чебышевское множество в равномерно выпуклом банаховом пространстве, $b>0$ и M_b — замкнутое b-расширение M. Тогда в каждой граничной точке M_b существует единственный опорный к M_b шар любого данного радиуса $a>0$.*

Доказательство основано на теореме 1 и на лемме о снятии шара ([11]).

Следствие 1. *При тех же предположениях, если $x \bar{\in} M_b$ и $\rho(x, M_b) = \rho(x, y)$, где $y \in M_b$, то для любой точки z, принадлежащей лучу, который исходит из y и проходит через x, будет*

$$\rho(z, M_b) = \rho(z, y).$$

Используя терминологию, принятую в ([10]), мы можем это свойство выразить в следующей форме: каждое множество M_b является «солнцем». Устремляя b к нулю, получим отсюда, что и само множество M есть «солнце». Если пространство выпукло, то каждое «солнце» есть чебышевское множество. Таким образом, *в равномерно выпуклом пространстве свойство ограниченно компактного множества быть «солнцем» равносильно чебышевскому свойству.*

Следствие 2. *Если M — ограниченно компактное чебышевское множество в равномерно выпуклом пространстве, то для любых $a>0$, $b>0$.*

$$M_b = (M_b)_a,$$

т. е. любое M_b есть a-выпуклое множество при любом $a>0$.

В самом деле, пусть $x \bar{\in} M_b$ и $\rho(x, M_b) = \rho(x, y)$, где $y \in M_b$. Построим прямолинейный луч, идущий из точки y через x, и найдем на нем такую точку z, что $\rho(z, y) = a$. Тогда, согласно следствию 1,

$$\rho(z, M_b) = \rho(z, y) = a.$$

Поэтому пересечение $E_a(z) \cap M_b$ пусто; так как, кроме того, $x \in E_a(z)$, то $x \bar{\in} (M_b)_a$, что и доказывает утверждение.

Справедливо и обратное: если в равномерно выпуклом пространстве $M_b = (M_b)_a$ при любых $a>0$, $b>0$, то M — чебышевское множество. Таким образом, *в равномерно выпуклом пространстве ограниченно компактные множества являются чебышевскими в том и только том случае, если каждое их b-расширение является a-выпуклым при любом $a>0$.*

3. Чебышевские множества в равномерно выпуклых и гладких пространствах. Существуют равномерно выпуклые пространства, в которых не всякое чебышевское множество выпукло. В самом деле, если на поверхности единичного шара E пространства X имеется точка x_0, где опорная плоскость к E неединственна, и если K — предельный конус в точке x_0 (т. е. подобный образ E относительно x_0 с коэффициентом подобия $= \infty$), то замкнутое дополнение K в X будет чебышевским невыпуклым множеством. Таким образом, для выпуклости всех

чебышевских множеств существенно условие гладкости пространства. При наших дополнительных предположениях это условие является также и достаточным; именно, имеет место:

Теорема 3. *Если ограниченно компактное множество, лежащее в равномерно выпуклом и гладком пространстве, является чебышевским, то оно выпукло.*

Теорема 3 выводится из теоремы 2.

Заметим, что в равномерно выпуклом пространстве каждое замкнутое выпуклое множество является чебышевским. Таким образом, для того чтобы ограниченно компактное множество, лежащее в равномерно выпуклом и гладком пространстве, было чебышевским, необходимо и достаточно, чтобы это множество было выпуклым.

Отсюда, с учетом результатов Кларксона ([13]) и Шмульяна ([14]), получается:

Теорема 4. *Ограниченно компактное множество, лежащее в L_p, $p > 1$, является чебышевским тогда и только тогда, когда оно выпукло.*

Из теоремы 3 вытекает, в частности, что *в n-мерном банаховом пространстве X_n класс всех чебышевских множеств совпадает с классом замкнутых выпуклых множеств в том и только в том случае, когда единичная сфера является строго выпуклой и гладкой* *.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. N. H. Bunt, Bijdrage tot de theorie der convexe puntverzamelingen, Amsterdam (Groningen), 1934. [2] T. Motzkin, Rend. dei Lincei, **21**, 562 (1935). [3] T. Motzkin, ibid., **21**, 773 (1935). [4] S. Bundgaard, S. Deurlund, Mat. Tidsskrift, B, 81 (1937). [5] N. Kritikos, Bull. Math. Soc. Roum. Sci., **40**, 87 (1938). [6] L. Beretta, A. Maxia, Univ. Roma e Ist. Naz. Rend. Mat. (5), **1**, 1 (1940). [7] B. Jessen, Math. Tidsskr., B, 66 (1940). [8] H. Busemann, Math. Tidsskr. B, 32 (1947). [9] H. Busemann, The Geometry of Geodesics, N. Y., 1955. [10] Н. В. Ефимов, С. Б. Стечкин, ДАН, **118**, № 1, 17 (1958). [11] Н. В. Ефимов, С. Б. Стечкин, ДАН, **121**, № 4, 582 (1958). [12] S. Mazur, Stud. Math., **4**, 70 (1933). [13] J. A. Clarkson, Trans. Am. Math. Soc., **40** (1936). [14] В. Л. Шмульян, Матем. сборн., **6** (48), 77 (1939).

* В нашей заметке ([10]) теорема 2, выражающая аналогичное утверждение для класса всех ограниченных чебышевских множеств, ошибочна. Именно, в случае $n \geqslant 3$ существуют строго выпуклые пространства X_n, единичная сфера которых имеет конические (точнее, ребристые) точки и в которых, тем не менее, всякое ограниченное чебышевское множество выпукло.

Отметим еще, что в нашей заметке ([11]) в лемме 3 вместо L следует читать L_n (L_n — конечномерное пространство).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

Академик А. И. МАЛЬЦЕВ

О МАЛЫХ МОДЕЛЯХ

Пусть K — класс всех моделей вида $\mathfrak{M} = \langle M, \{P_i\}, \{a_j\}\rangle$, удовлетворяющих некоторой системе аксиом узкого исчисления предикатов, где P_i, a_j — символы основных предикатов и индивидуальных элементов; M — основное множество модели $\mathfrak{M}$. Общее число символов P_i, a_j будет называться порядком, а мощность M — мощностью модели $\mathfrak{M}$. Модели, мощность которых не меньше их порядка и в то же время бесконечна, назовем правильными. Остальные модели будут называться малыми. Известно (см., например, [1]), что каждая правильная модель $\mathfrak{M}$ аксиоматизируемого класса K может быть изоморфно погружена в отличную от $\mathfrak{M}$ модель того же класса K, мощность которой будет равна любому наперед заданному кардинальному числу, не меньшему мощности $\mathfrak{M}$. В настоящей заметке рассматриваются особенности, которые могут встретиться при расширении малых моделей, и некоторые смежные вопросы.

n⁰ 1. Упомянутыми особенностями обладают, например, малые модели следующих двух классов:

A. Основными предикатами моделей класса K_1 являются одноместные предикаты $P_\alpha(x)$, индексами которых служат всевозможные последовательности вида $\alpha = \langle\alpha_1, \alpha_2, \ldots\rangle$, $\alpha_i = 0,1$. Класс K_1 образован моделями, удовлетворяющими аксиомам

$$(\exists x)\, P_\alpha(x), \tag{1}$$

$$(\exists x_1)\ldots(\exists x_n)(x_1 \neq x_2 \,\&\, x_1 \neq x_3 \,\&\ldots\&\, x_{n-1} \neq x_n) \rightarrow$$

$$\rightarrow (x)(\overline{P}_\lambda(x) \vee \overline{P}_\mu(x)), \tag{2}$$

где $n = 2^m$, $m = 1, 2, \ldots$; α, λ, μ — произвольные бесконечные последовательности указанного вида, для которых $[\lambda]_m \neq [\mu]_m$. Здесь и далее символом $[\lambda]_n$ обозначается начальный отрезок $\langle\lambda_1, \ldots, \lambda_n\rangle$ последовательности $\lambda = \langle\lambda_1, \lambda_2, \ldots\rangle$.

Пусть $\mathfrak{M}$ — какая-либо бесконечная K_1-модель. Согласно (1) в $\mathfrak{M}$ найдутся элементы x_α, для которых $P_\alpha(x_\alpha)$ истинно, а из (2) следует, что для $\alpha \neq \beta$ элементы x_α, x_β различны. Таким образом, каждая бесконечная K_1-модель содержит подмодель мощности континуума. В то же время класс K_1 содержит конечную модель мощности 2^m для каждого $m = 1, 2, \ldots$ Действительно, пусть M_m — совокупность всех последовательностей $\beta = \langle\beta_1, \ldots, \beta_m\rangle$ ($\beta_i = 0, 1$) длины m. Полагая $P_\alpha(\beta) = И$, если $\beta = [\alpha]_m$, и $P_\alpha(\beta) = Л$, если $\beta \neq [\alpha]_m$, мы обратим M_m в искомую K_1-модель. Следовательно, класс K_1, содержа конечные модели со сколь угодно большим числом элементов, не содержит счетных моделей.

B. Сигнатура класса K_2 состоит из индивидуальных элементов a_β и одноместных операций $f_\alpha(x)$, где α пробегает указанную выше сово-

купность бесконечных последовательностей, а $\beta = \langle \beta_1, \ldots, \beta_m \rangle$ ($\beta_i = 0, 1$; $m = 1, 2, \ldots$) — произвольная конечная последовательность. Класс K_2 определяется аксиомами

$$x \neq \gamma_1 \,\&\, \ldots \,\&\, x \neq \gamma_s \to f_\lambda(x) \neq f_\mu(x) \quad ([\lambda]_m \neq [\mu]_m), \tag{3}$$

где $\{\gamma_1, \ldots, \gamma_s\}$ — совокупность всех последовательностей длины $< m$, $m = 1, 2, \ldots$

Полагая $f_\alpha(a_\beta) = a_{[\alpha]_m}$, если длина β равна m, мы обратим совокупность элементов a_β в счетную модель $\mathfrak{A}$ класса K_2. Пусть $\mathfrak{M}$ — какая-либо K_2-модель, содержащая $\mathfrak{A}$ в качестве собственной подмодели, и пусть $x \in \mathfrak{M}$, $x \overline{\in} \mathfrak{A}$. В $\mathfrak{M}$ найдутся элементы $f_\alpha(x)$, и все они в силу (3) будут различны для различных α. Таким образом, все собственные расширения класса K_2 счетной K_2-модели $\mathfrak{A}$ имеют мощность, не меньшую мощности континуума.

n°2. Примеры A, B, показывают, что по меньшей мере для счетных и конечных моделей границы, указываемые следующей теоремой, не могут быть понижены.

Теорема 1. *Если аксиоматизируемый класс K содержит модель $\mathfrak{M}$ бесконечной мощности $\mathfrak{m}$, то $\mathfrak{M}$ обладает истинным K-расширением мощности $\mathfrak{m}^{\aleph_0}$. Если в K содержатся модели мощностей $\mathfrak{m}_1 < \mathfrak{m}_2 < \ldots$, то в K содержится и модель мощности $\mathfrak{n}$, удовлетворяющей условию $\mathfrak{m}_1 + \mathfrak{m}_2 + \ldots \leqslant \mathfrak{n} \leqslant \mathfrak{m}_1 \mathfrak{m}_2 \ldots$*

Для доказательства сначала избавляемся от индивидуальных символов a_i в сигнатуре класса, если они там есть, вводя вместо них предикатные символы $A_i(x)$ и добавив аксиомы

$$(\exists x)\, A_i(x) \,\&\, (x)\,(y)\,(A_i(x) \,\&\, A_i(y) \to x = y)$$

к таблице аксиом, определяющих класс K, и соответственно переписав эту таблицу в новых терминах. Согласно второй ε-теореме ([2]) при доказательстве можно ограничиться рассмотрением случая, когда сигнатура K состоит из операций $f_i(x_1, \ldots, x_{m_i})$ и предикатов P_j, а все аксиомы, определяющие K, имеют вид $(x_1) \ldots (x_{p_\nu}) \mathfrak{P}_\nu(x_1, \ldots, x_{p_\nu})$, где $\mathfrak{P}_\nu$ кванторов не содержит, но может содержать функторы. Пусть $\mathfrak{M}$ — заданная K-модель бесконечной мощности $\mathfrak{m}$. Вводим новый символ x и называем его символом 1-го порядка. Символами 0-го порядка называем элементы $\mathfrak{M}$, а символами $(k+1)$-го порядка для $k \geqslant 1$ называем последовательности вида $\langle c_1, \ldots, c_{m_i}, f_i \rangle$, где $c_1, \ldots, c_{m_i}$ — символы порядков $\leqslant k$, из которых хотя бы один имеет порядок k. Пусть C — совокупность всех указанных символов всевозможных порядков. Обозначим через $\mathfrak{C}$ совокупность выражений (аксиом), получаемых способами а) — г).

а) Для элементов $c \in \mathfrak{M}$ пишем $x \neq c$ и все формулы вида $c \neq c'$, $P_j(c_1, \ldots, c_{n_j})$, $\bar{P}_j(c_1, \ldots, c_{n_j})$, $f_i(c_1, \ldots, c_{m_i}) = c$, истинные в $\mathfrak{M}$; б) для символов порядка $\geqslant 1$ пишем равенства $f_i(c_1, \ldots, c_{m_i}) = \langle c_1, \ldots, c_{m_i}, f_i \rangle$; в) для произвольных $c_1, \ldots, c_{p_\nu}$ из C пишем формулы $\mathfrak{P}_\nu(c_1, \ldots, c_{p_\nu})$; г) фиксируем в $\mathfrak{M}$ бесконечную последовательность различных элементов $b_1, b_2, \ldots$ и полагаем $c(b_n) = c$ для $c \in \mathfrak{M}$, $x(b_n) = b_n$; $\langle c_1, \ldots, c_{m_i}, f_i \rangle (b_n) = f_i(c_1(b_n), \ldots, c_{m_i}(b_n))$ для символов более высоких порядков. В качестве аксиом пишем равенства $c = c'$ для всех тех c, $c' \in C$, для которых $c(b_n) = c'(b_n)$ при $n = 1, 2, \ldots$

Система $\mathfrak{C}$ аксиом а) — г) совместна. Действительно, если $\mathfrak{C}_0$ — какая-либо конечная часть $\mathfrak{C}$, то в записи аксиом из $\mathfrak{C}_0$ будет участвовать лишь конечное число символов из C, а потому будет участвовать лишь конечное множество M_0 элементов из $\mathfrak{M}$. Пусть $b_n \overline{\in} M_0$. Подставляя в аксиомы из $\mathfrak{C}_0$ вместо элементов $c \in C$ их n-е значения $c(b_n)$, легко убедимся, что при такой замене все аксиомы из $\mathfrak{C}_0$ будут истинны в $\mathfrak{M}$. Следователь-

но, любая конечная часть $\mathfrak{C}$ выполнима; поэтому выполнима вся система $\mathfrak{C}$, и, значит, множество C можно обратить в модель $\mathfrak{N}$. Из аксиом а) — г) видно, что $\mathfrak{N}$ принадлежит классу K и является истинным расширением модели $\mathfrak{M}$. Для подсчета мощности $\mathfrak{N}$ достаточно заметить, что каждому $c \in C$ отвечает последовательность $c(b_1)$, $c(b_2)$, ... элементов из $\mathfrak{M}$, причем различным элементам C отвечают различные последовательности. Поэтому мощность $\mathfrak{N}$ не выше $\mathfrak{m}^{\aleph_0}$.

Для доказательства второго утверждения теоремы обозначим через $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$, ... заданную последовательность K-моделей, имеющих мощности $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{m}_2$, ..., и пусть S — множество мощности $\mathfrak{m}_1 + \mathfrak{m}_2 + \ldots$ Строим взаимно-однозначное отображение φ_i множества $\mathfrak{M}_i$ в S так, чтобы $\varphi_i(\mathfrak{M}_i) \subseteq \varphi_{i+1}(\mathfrak{M}_{i+1})$, $\cup\, \varphi_i(\mathfrak{M}_i) = S$. Элементы S называем символами 0-го порядка; символом $(k+1)$-го порядка называем последовательность $\langle c_1, \ldots, c_{m_i}, f_i\rangle$, где $c_1, \ldots, c_{m_i}$ — символы порядков $\leqslant k$, среди которых есть символ порядка k. Пусть C — совокупность всех этих символов. Полагаем $c(n) = \varphi_n^{-1}(c)$, если $c \in \varphi_n(\mathfrak{M}_n)$, и полагаем $\langle c_1, \ldots, c_{m_i}, f_i\rangle(n) = f_i(c_1(n), \ldots, c_{m_i}(n))$ для символов более высоких порядков. Как и выше, элементы C связываем аксиомами: 1) $c \neq c'$ для различных c, c' из S; 2) $f_i(c_1, \ldots, c_{m_i}) = \langle c_1, \ldots, c_{m_i}, f_i\rangle$; 3) $c = c'$ $(c, c' \in C)$, если $c(n) = c'(n)$ для всех n, начиная с некоторого; 4) $\mathfrak{P}_\nu(c_1, \ldots, c_{p_\nu})$. Аналогично изложенному выше легко убеждаемся, что система 1) — 4) совместна, и потому C можно обратить в K-модель. Легко видеть, что мощность этой модели удовлетворяет доказываемой теореме.

n⁰ 3. Класс моделей K, сигнатура которого состоит из функций и предикатов и который характеризуется универсальными аксиомами, обладает тем свойством, что объединение возрастающей цепочки вложенных друг в друга K-моделей есть K-модель. Пользуясь теоремой 1 и обобщенной гипотезой континуума, отсюда легко вывести, что *каждая бесконечная K-модель $\mathfrak{M}$ допускает K-расширение любой наперед заданной мощности, большей мощности $\mathfrak{M}$.*

Упомянутая вторая ε-теорема показывает, что это утверждение верно для любого аксиоматизируемого класса.

n⁰ 4. Пусть K — какой-либо класс моделей; α, β — кардинальные числа. Символами K_α, K^β, K_α^β обозначим классы K-моделей, мощность $\mathfrak{m}$ которых удовлетворяет соответственно соотношениям $\alpha \leqslant \mathfrak{m}$, $\mathfrak{m} \leqslant \beta$, $\alpha \leqslant \mathfrak{m} \leqslant \beta$.

Теорема 2. *Пусть K, L — однотипные аксиоматизируемые классы моделей и для некоторого бесконечного кардинального α имеем $K_\alpha^\alpha \subset L$. Тогда $K_{\aleph_0} \subset L$, если α не меньше порядка K, и $K_{\aleph_0}^\alpha \subset L$ в остальных случаях.*

Эта теорема содержит в себе теорему о полноте Воота ([3]) и доказывается аналогично последней. Докажем, например, второе утверждение. Пусть $\mathfrak{K}$ — совокупность аксиом, определяющих класс K, и $\mathfrak{A}$ — произвольная из аксиом, определяющих класс L. Нужно показать, что $\mathfrak{A}$ истинна на всякой бесконечной K-модели мощности $\leqslant \alpha$. Пусть, напротив, на бесконечной K-модели $\mathfrak{M}$ мощности $\mathfrak{m} \leqslant \alpha$ выполняется $\bar{\mathfrak{A}}$. Система $\{\mathfrak{K}, \bar{\mathfrak{A}}\}$, имея бесконечную модель $\mathfrak{M}$ мощности $\mathfrak{m}$, должна иметь, согласно n⁰ 3, и модель $\mathfrak{N}$ мощности α. Тогда $\mathfrak{N} \in K_\alpha^\alpha$, и, следовательно, $\mathfrak{N} \in L$, т. е. на $\mathfrak{N}$ выполняются одновременно аксиомы $\mathfrak{A}$ и $\bar{\mathfrak{A}}$, что невозможно. Поскольку результат n⁰ 3 установлен с помощью гипотезы континуума, то и второе утверждение теоремы 2 доказано лишь в предположении истинности расширенной гипотезы континуума.

n⁰ 5. В статье ([4]) введено понятие проективного класса. Для моделей с одним основным множеством оно равносильно следующему. Пусть K — аксиоматизируемый класс моделей, сигнатура которых образована преди-

катами P_i, Q_j и одночленным предикатом $R(x)$. Берем произвольную K-модель $\mathfrak{M}$ и рассматриваем ее подмодель $\mathfrak{M}_0$, образованную теми элементами $\mathfrak{M}$, для которых $R(x)$ истинно. При этом на $\mathfrak{M}_0$ рассматриваем лишь предикаты P_i, не включая в сигнатуру $\mathfrak{M}_0$ предикатов Q_j. Класс всех $\mathfrak{M}_0$, получающихся указанным способом из K-моделей, называется проективным. Можно показать, что теорема 1 и сформулированное в п^0 3 ее следствие остаются верными и для проективных классов.

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Мальцев, Матем. сборн., **1**, № 3 (1936). [2] D. Hilbert, P. Bernays, Grundlagen der Mathematik, **2**, Berlin, 1939. [3] B. L. Vaught, Indag. Math., **16**, 467 (1954). [5] А. И. Мальцев, Изв. АН СССР, сер. матем., **23**, № 3 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

В. Л. МУРСКИЙ

ОБ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ КОНТАКТНЫХ СХЕМ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 4 IV 1959)

Для получения возможно более простой контактной схемы с заданными проводимостями на практике часто пользуются различными эквивалентными преобразованиями схем. Многочисленные преобразования рассмотрены, например, в ([1]). Одним из возможных способов преобразований является замена подсхем эквивалентными. Возникает вопрос о том, можно ли получать друг из друга все эквивалентные схемы с помощью конечного числа правил. Ясно, что ответ на этот вопрос зависит от того, какого типа правила рассматриваются. Оказывается, что если при применении правила допускаются только переименования букв, то ответ на вопрос отрицателен; однако для каждого n эквивалентные схемы с числом переменных, не превосходящим n, описываются конечной системой правил, и притом весьма простых (см. рис. 1, 1^0— 6^0).

Если же допускать, кроме переименований букв, и подстановку схем, то уже все эквивалентные схемы оказывается возможным получать друг из друга с помощью конечного числа правил; при этом можно ограничиться подстановками весьма простого специального вида.

1. Сети и контактные схемы рассматриваются в смысле ([2]). Схема B называется подсхемой схемы A, если, во-первых, все контакты и вершины B принадлежат A; во-вторых, всякий принадлежащий B полюс схемы A является в B полюсом, и, в третьих, всякая вершина схемы B, являющаяся концом не входящего в B контакта схемы A, есть полюс схемы B.

Определение. Пусть B и C — схемы, между полюсами которых установлено некоторое взаимно-однозначное соответствие. Схемы B и C называются эквивалентными при данном соответствии между полюсами, если проводимости этих схем между парами соответствующих полюсов одинаковы. Условимся также считать эквивалентными все бесполюсные схемы.

Пусть B и C — эквивалентные схемы и B — подсхема схемы A. Заменим в A подсхему B на C с учетом соответствия между их полюсами. Полученная схема A' эквивалентна A. Будем говорить, что пара эквивалентных схем B и C задает следующее правило $B \longleftrightarrow C$ эквивалентного преобразования схем: *во всякой схеме, содержащей в качестве подсхемы схему, получающуюся из B некоторым переименованием букв, можно эту подсхему заменить схемой, получающейся из C тем же переименованием букв, и наоборот.*

В дальнейшем, если не оговорено противное, рассматриваются только правила такого типа.

Определение. Пусть A и B — схемы, между полюсами которых установлено некоторое взаимно-однозначное соответствие, и пусть α — произвольная система правил. Схемы A и B называются α-эквивалентными при данном соответствии между полюсами, если с помощью правил системы α можно перевести A в B так, что каждый полюс схемы A переходит в соответствующий полюс схемы B.

В дальнейшем, говоря об α-эквивалентности эквивалентных схем, мы всегда будем иметь в виду α-эквивалентность и эквивалентность при одном и том же соответствии между полюсами.

Рассмотрим систему γ_n ($n \geqslant 2$) правил $1^0 - 5^0$, 6^0_n (рис. 1). Будем называть элементарной цепью длины n ($n \geqslant 2$) схему, состоящую из n последовательно соединенных контактов различных реле. Элементарные цепи, отличающиеся друг от друга лишь порядком контактов, всегда могут быть переведены одна в другую с помощью правила 3^0; такие цепи мы не будем различать. Алфавит $\{x_1, x_2, \ldots, x_n, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_n\}$ обозначим через $Б_n$.

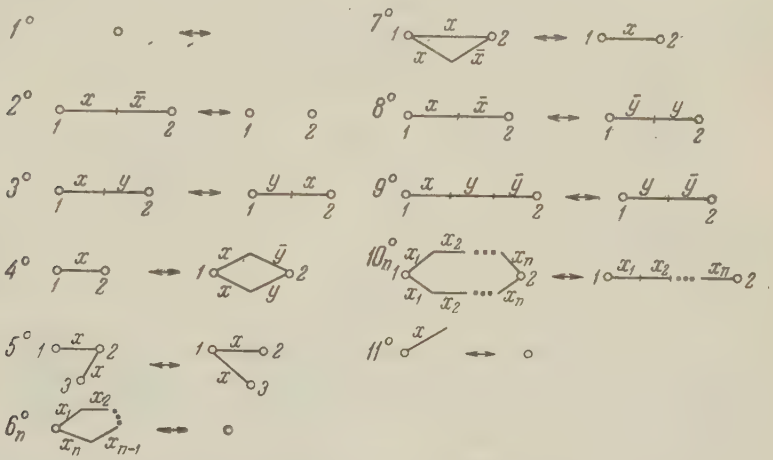


Рис. 1. Полюса обозначены кружками; соответствующие полюса занумерованы одинаковыми числами. Схемы в правиле 1^0 бесполюсные; правая часть 1^0 — пустая схема

Лемма 1. *Пусть I — элементарная цепь длины n; $I_1, I_2, \ldots, I_{2^n}$ — всевозможные различные элементарные цепи длины n над алфавитом $Б_n$; $I'_1, I'_2, \ldots, I'_{2^{n-1}}$ — всевозможные различные элементарные цепи длины $n-1$ над алфавитом $Б_n \setminus \{x_1, \bar{x}_1\}$. Тогда правила I — V (рис. 2) являются следствием правил системы γ_n.*

Правило V дает возможность любую схему над $Б_n$ перевести в схему, составленную из элементарных цепей над $Б_n$. Схемы, полученные таким образом из эквивалентных схем над $Б_n$, оказывается возможным перевести одну в другую правилами I — IV.

Определение. Пусть A — схема над $Б_n$. Каноническим видом схемы A по переменным $x_1, x_2, \ldots, x_n$ называется схема с теми же полюсами, что и A, построенная следующим образом: для каждого набора $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$ нулей и единиц и каждой пары различных полюсов эти полюса соединены ровно одной цепью $x_1^{\sigma_1} x_2^{\sigma_2} \ldots x_n^{\sigma_n}$, если проводимость схемы A между этими полюсами равна 1 при $x_1 = \sigma_1, x_2 = \sigma_2, \ldots, x_n = \sigma_n$. Очевидно, что канонический вид схемы A эквивалентен этой схеме.

Лемма 2. *Пусть A — схема, полученная из некоторой сети $\mathfrak{A}$ заменой каждого из ее ребер (одной и той же) элементарной цепью над $Б_n$. Тогда эта схема γ_n-эквивалентна своему каноническому виду по переменным $x_1, x_2, \ldots, x_n$.*

Определения. Пусть A — схема над $Б_n$. Элементарной сетью схемы A для набора $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$ называется сеть, полученная из A заменой ребрами тех контактов схемы A, которые замкнуты при $x_1 = \sigma_1, x_2 = \sigma_2, \ldots, x_n = \sigma_n$, и удалением остальных контактов и

изолированных внутренних (т. е. не являющихся полюсами) вершин. Элементарной схемой схемы A для набора $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$ называется результат замены каждого ребра элементарной сети схемы A для этого набора элементарной цепью $x_1^{\sigma_1} x_2^{\sigma_2} \ldots x_n^{\sigma_n}$.

Лемма 3. *Пусть A — схема над B_n; A' — схема, полученная склеиванием в (соответствующих) полюсах всех 2^n элементарных схем схемы A. Тогда эти две схемы γ_n-эквивалентны.*

Лемма 4. *Пусть A — схема над B_n. Тогда она γ_n-эквивалентна своему каноническому виду по переменным $x_1, x_2, \ldots, x_n$.*

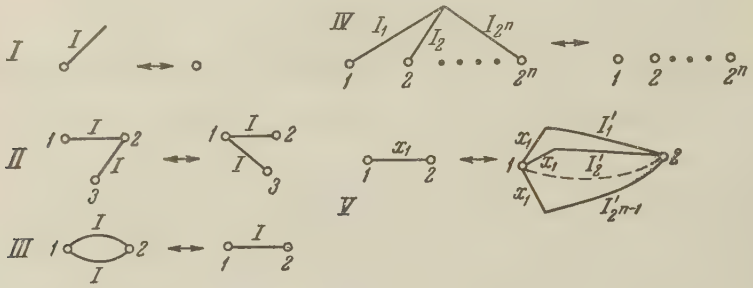


Рис. 2.

Теорема 1. *Пусть A и B — эквивалентные схемы, контакты которых принадлежат не более чем n реле. Тогда они γ_n-эквивалентны.*

Теорема 2. *Система $1^0 - 5^0$, 11^0 с «правилом подстановки» описывает все эквивалентные схемы.*

В самом деле, любые эквивалентные схемы γ_n-эквивалентны при некотором n, а правило 6^0_n при любом n получается из 11^0 путем подстановки «петли» вместо концевого ребра.

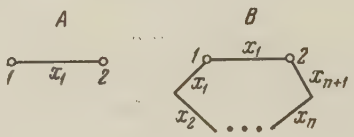


Рис. 3.

2. Определение. Пусть A — схема над B_n. Характеристической функцией схемы A по переменным $x_1, x_2, \ldots, x_n$ называется функция $f_A(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, определенная на множестве E_n вершин единичного n-мерного куба, значение которой в вершине $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$ равно $p - в + k$, где p, $в$ и k — соответственно числа ребер, вершин и компонент (т. е. максимальное число попарно несоединимых цепью вершин) элементарной сети схемы A для набора $(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$.

Пример. Характеристическая функция схемы A (рис. 3) тождественно равна 0; характеристическая функция схемы B равна 0 во всех вершинах, за исключением $(1, 1, \ldots, 1)$, где ее значение равно 1.

Лемма 5. *Схемы A и B (рис. 3) не γ_n-эквивалентны.*

Доказательство. Предположим противное. Так как A и B γ_n- эквивалентны, то перевод A в B правилами γ_n может быть осуществлен так, что промежуточные схемы суть схемы над B_{n+1}. Поэтому можно считать, что для A, B и каждой промежуточной схемы определена характеристическая функция по переменным $x_1, x_2, \ldots, x_n, x_{n+1}$. При применении правил системы γ_n четность суммы значений этой функции по всем вершинам E_{n+1} не меняется; у схем же A и B эта четность различна.

Теорема 3. *Пусть α — произвольная конечная система правил. Существуют эквивалентные схемы A и B, не являющиеся α-эквивалентными.*

Доказательство. Все правила системы α суть следствия правил γ_n при некотором n (в силу теоремы 1 за n можно принять максимальное число переменных в правилах системы α). Эквивалентные схемы A и B рис. 3 в силу леммы 5 не γ_n-эквивалентны, а значит, и не α-эквивалентны.

A и B рис. 3 — П-схемы ([1]). Поэтому все П-схемы также не могут быть описаны конечной системой. Известно, что с правилом подстановки это можно сделать, не выходя из класса П-схем.

3. Будем называть две целочисленные функции на E_n k-эквивалентными, если одну из них можно перевести в другую путем прибавлений и вычитаний характеристических функций k-мерных граней куба E_n.

Теорема 4. *Пусть A и B — эквивалентные схемы над B_n и $l \leqslant n$. Тогда эти схемы γ_l-эквивалентны в том и только в том случае, когда $f_A(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ и $f_B(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ $(n-l)$-эквивалентны.*

4. Схема называется сильно связной, если для любых двух вершин схемы существует соединяющая их цепь и любой контакт схемы содержится в некоторой цепи, соединяющей полюса. Не все схемы в правилах γ_n сильно связны; более того, при переводе друг в друга двух γ_n-эквивалентных сильно связных схем с помощью правил γ_n, вообще говоря, нельзя избежать появления промежуточных не сильно связных схем. Пусть δ_n — система, состоящая из правил $3^0 - 5^0$, $7^0 - 9^0$, 10^0_n (рис. 1). Все схемы системы δ_n сильно связны.

Теорема 5. *Если две схемы γ_n-эквивалентны и сильно связны, то они δ_n-эквивалентны, причем перевод их друг в друга правилами системы δ_n может быть осуществлен так, что все промежуточные схемы сильно связны.*

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Гаврилов, Теория релейно-контактных схем, М., 1950. [2] С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **51**, 5 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

В. Я. ПАН

НЕКОТОРЫЕ СХЕМЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ МНОГОЧЛЕНОВ С ВЕЩЕСТВЕННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 19 III 1959)

В заметке предлагаются достаточно экономичные способы вычисления многочленов $P_n(x)$ степени n с произвольными вещественными коэффициентами. Вычисление ведется по схемам, не зависящим от x и содержащим только арифметические операции. Из работы ([1]) известно, что такие схемы всегда содержат не менее чем $\left[\frac{n+1}{2}\right]$ умножений и делений и не менее чем n сложений и вычитаний. Предлагаемые здесь схемы содержат приблизительно $\frac{n}{2}$ операций умножения и n операций сложения. Указанные операции производятся над аргументом x, некоторыми наперед заданными вещественными параметрами, зависящими лишь от коэффициентов заданного многочлена, и числами, полученными в результате предшествовавших операций.

Следовательно, до начала вычислений надо найти значения этих параметров. Однако это не является существенной трудностью, когда вычисление одного и того же многочлена многократно повторяется.

Отметим, что в работе ([1]) приведена схема для вычисления многочлена степени n с произвольными комплексными коэффициентами, содержащая $\left[\frac{n+1}{2}\right]+1$ умножений и $n+1$ сложений, однако применение ее для вычисления многочленов с вещественными коэффициентами неэффективно, так как приходится производить операции над, вообще говоря, комплексными числами.

Основной в работе является следующая лемма.

Лемма 1. *Каковы бы ни были вещественные числа* M, c_1, c_2, ..., c_{4k+1} $(c_{4k+1} \neq 0;\ k \geqslant 1)$, *всегда можно выбрать такое вещественное число* c_0, *что среди корней многочлена*

$$F(x) = \sum_{l=0}^{4k+1} c_l x^l$$

найдется четыре таких, что их сумма равна M.

Доказательство. Пусть для простоты $c_{4k+1} = 1$. Тогда можно записать

$$F(z) = (z - z_0(c_0)) \prod_{j=1}^{2k} (z - z_j(c_0))(z - z_j^*(c_0)),$$

где $z_j(c_0)$ и $z_j^*(c_0)$ $(j = 1, 2, \ldots, 2k)$ — однозначные и непрерывные комплексные функции вещественного аргумента c_0; $z_0(c_0)$, $z_j(c_0) + z_j^*(c_0)$ $(j = 1, 2, \ldots, 2k)$ — однозначные и непрерывные вещественные функции.

Далее, при всех j $(1 \leqslant j \leqslant 2k)$ имеем

$$|z_j(c_0)| \sim \left|c_0^{\frac{1}{4k+1}}\right|; \quad |z^*(c_0)| \sim \left|c_0^{\frac{1}{4k+1}}\right| \quad \text{при } c_0 \to \pm\infty;$$

$$\lim_{c_0 \to -\infty} \arg z_j(c_0) = -\lim_{c_0 \to -\infty} \arg z_j^*(c_0) = \frac{2\pi l}{4k+1};$$

$$\lim_{c_0 \to +\infty} \arg z_j(c_0) = -\lim_{c_0 \to +\infty} z_j^*(c_0) = \frac{2m+1}{4k+1}\pi,$$

где m и l — целые числа; $-2k \leqslant m,\ l \leqslant 2k$.

Для некоторых p_1 и p_2 имеем

$$\lim_{c_0 \to -\infty} \arg z_{p_1}(c_0) = -\lim_{c_0 \to -\infty} \arg z_{p_1}^*(c_0) = \frac{4k\pi}{4k+1};$$

$$\lim_{c_0 \to +\infty} \arg z_{p_2}(c_0) = -\lim_{c_0 \to +\infty} \arg z_{p_2}^*(c_0) = \frac{\pi}{4k+1}.$$

Тогда, как нетрудно проверить: если $q \neq p_1$, то

$$\lim_{c_0 \to -\infty} (z_{p_1}(c_0) + z_{p_1}^*(c_0) + z_q(c_0) + z_q^*(c_0)) = -\infty;$$

если $q \neq p_2$, то

$$\lim_{c_0 \to +\infty} (z_{p_2}(c_0) + z_{p_2}^*(c_0) + z_q(c_0) + z_q^*(c_0)) = +\infty.$$

Если $p_1 \neq p_2$, то положим в первом из этих соотношений $q = p_2$, во втором $q = p_1$. Если $p_1 = p_2$, то будем считать, что q в обоих соотношениях принимает одно и то же значение. Теперь достаточно воспользоваться непрерывностью и вещественностью функций $z_j(c_0) + \overline{z_j^*}(c_0)$ при всех j, и лемма 1 доказана.

Лемма 2. *Каковы бы ни были вещественные коэффициенты* $c_1, c_2, \ldots$ $\ldots, c_{4k+3}$ $(c_{4k+3} \neq 0;\ k \geqslant 0)$ *многочлена* $F(x) = \sum_{l=0}^{4k+3} c_l x^l$ *и вещественное число* M, *всегда можно выбрать такое вещественное значение* c_0, *что найдутся два корня* $F(x)$, *сумма которых равна* M.

Пусть для простоты $c_{4k+3} = 1$. Тогда $F(x)$ можно представить в том же виде, что и в лемме 1, только $j = 1, 2, \ldots, 2k+1$. Далее, нетрудно получить, что найдется $k+1$ различных значений j, для которых $\lim_{c_0 \to +\infty} (z_j(c_0) + z_j^*(c_0)) = +\infty$ и $k+1$ различных значений j, для которых $\lim_{c_0 \to -\infty} (z_j(c_0) + z_j^*(c_0)) = -\infty$.

Но так как j может принимать всего $2k+1$ различных значений, то для некоторого значения j справедливы оба соотношения, что и доказывает лемму 2.

Лемма 3. *Многочлен*

$$P_4(x) = a_0x^4 + a_1x^3 + a_2x^2 + a_3x + a_4$$

с произвольными вещественными коэффициентами всегда может быть вычислен по схеме (см. [1])

$$P_4(x) = a_0\{(g(x) + \lambda_2)(h(x) + \lambda_3) + \lambda_4\},$$

где $g(x) = x(x + \lambda_1)$; $h(x) = g(x) + x$; $\lambda_1 = \frac{a_1 - a_0}{2a_0}$; $\lambda_2 = \frac{a_3}{a_0} - \lambda_1\frac{a_2}{a_0} +$

$$+ \lambda_1^2 + \lambda_1^3; \quad \lambda_3 = \frac{a_2}{a_0} - \lambda_1^2 - \lambda_1 - \lambda_2; \quad \lambda_4 = \frac{a_4}{a_0} - \lambda_2\lambda_3.$$

Пусть теперь требуется вычислить многочлен

$$P_n(x) = \sum_{l=0}^{n} a_l x^{n-l}, \quad n \geqslant 5.$$

Для этого предлагается следующая схема, содержащая $\left[\frac{n}{2}\right] + 2$ умножений и $n+1$ сложений:

$$g(x) = x(x + \lambda_1); \quad h(x) = g(x) + x; \quad p_0(x) = x;$$

$$p_s(x) = p_{s-1}(x)\{(g(x) + \lambda_{4s-2})(h(x) + \lambda_{4s-1}) + \lambda_{4s}\} + \lambda_{4s+1} \quad (s = 1, 2, \ldots, k);$$

(1)

$$P_n(x) = \begin{cases} a_0 p_k(x) & \text{при } n = 4k+1, \\ a_0 x p_k(x) + \lambda_{4k+2} & \text{при } n = 4k+2, \\ a_0[p_k(x)(g(x) + \lambda_{4k+2}) + \lambda_{4k+3}] & \text{при } n = 4k+3, \\ a_0 x[p_k(x)(g(x) + \lambda_{4k+2}) + \lambda_{4k+3}] + \lambda_{4k+4} & \text{при } n = 4k+4. \end{cases}$$

Теорема. *Для всякого многочлена* $P_n(x) = \sum_{l=0}^{n} a_l x^{n-l}$ *с произвольными вещественными коэффициентами* (n *целое;* $n \geqslant 5$; $a_0 \neq 0$) *можно указать такой набор вещественных параметров* $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, *что, подставляя их в схему* (1), *получим значение* $P_n(x)$ *в произвольной точке* x.

Теорема является простым следствием лемм 1, 2 и 3.

Действительно, каковы бы ни были вещественные коэффициенты многочлена $p_s(x) = \sum_{l+0}^{4s+1} \alpha_l^{(s)} x^{4s+1-l}$ (s целое; $s \geqslant 2$; $\alpha_0^{(s)} = 1$), по леммам 1 и 3 найдутся такие вещественные параметры λ_{4s-2}, λ_{4s-1}, λ_{4s}, λ_{4s+1}, $\alpha_2^{(s-1)}$, $\alpha_3^{(s-1)}, \ldots, \alpha_{4s-3}^{(s-1)}$, что

$$p_{s-1}(x) = \{(g(x) + \lambda_{4s-2})(h(x) + \lambda_{4s}) + \lambda_{4s-1}\} p_{s-1}(x) + \lambda_{4s+1}, \qquad (2)$$

где $p_{s-1}(x) = \sum_{l=0}^{4s-3} \alpha_l^{(s-1)} x^{4s-3-l}$; $\quad g(x) = x(x + \lambda_1)$; $\quad h(x) = g(x) + x$;

$\alpha_0^{(s)} = 1$; $\quad \lambda_1 = \dfrac{\alpha_1^{(s)} - s}{2s} = \dfrac{\alpha_1^{(s-1)} - (s-1)}{2(s-1)}$. Это доказывает теорему для случая $n = 4k+1$.

Далее, лемма 2 позволяет свести случай $n = 4k+3$ к случаю $n = 4k+1$, следует только положить $\lambda_1 = \dfrac{a_1 - k a_0}{(2k+1) a_0}$.

Наконец, случаи четного n сводятся к уже рассмотренным, если положить $\lambda_n = a_n$.

Итак, теорема доказана.

Замечание 1. Отметим, что для вычисления многочленов с вещественными коэффициентами наиболее экономичны в отношении числа операций из всех известных до сих пор следующие схемы: для многочленов степени 3 и ниже — схема Горнера; для многочленов степени 4 — схема, приведенная в лемме 2; для многочленов степени 5 и выше — схема (1).

Замечание 2 Практически задача разыскания искомых значений параметров $\lambda_2, \lambda_3, \ldots, \lambda_n$ сводится к определению значений λ_{4s-2}, λ_{4s-1}, λ_{4s}, λ_{4s+1}, $\alpha_2^{(s-1)}$, $\alpha_3^{(s-1)}, \ldots, \alpha_{4s-3}^{(s-1)}$, удовлетворяющих соотношению (2). Это может быть осуществлено двумя способами. Первый способ — сведение вопроса об отыскании параметров к решению системы уравнений. Второй

способ использует метод доказательства леммы 1. Именно, следует построить графики $\operatorname{Re} z_{p_1}(\lambda_{4s+1})$ и $\operatorname{Re} z_{p_2}(\lambda_{4s+1})$ как функций от λ_{4s+1}. Здесь $z_{p_1}(\lambda_{4s+1})$ и $z_{p_2}(\lambda_{4s+1})$ — корни многочлена $p_s(z) - \lambda_{4s+1}$, причем

$$\lim_{\lambda_{4s+1}\to+\infty}(\operatorname{Re} z_{p_1}(\lambda_{4s+1}) + \operatorname{Re} z_{p_2}(\lambda_{4s+1})) = +\infty;$$
$$\lim_{\lambda_{4s+1}\to-\infty}(\operatorname{Re} z_{p_1}(\lambda_{4s+1}) + \operatorname{Re} z_{p_2}(\lambda_{4s+1})) = -\infty;$$
$$\lim_{\lambda_{4s+1}\to\infty}(\operatorname{Im} z_{p_1}(\lambda_{4s+1}) + \operatorname{Im} z_{p_2}(\lambda_{4s+1})) = \infty.$$

Отметим также, что *при* $n = 7$ *в схеме* (1) *следует положить* $\lambda_1 = \frac{a_1 - a_0}{3a_0}$; λ_6 *равно вещественному корню следующего многочлена* 3*-й степени*:

$$\sum_{m=0}^{3}\left(\lambda_6^m \sum_{i=m}^{6-m}(-1)^i a_{6-m-i}\lambda_1^{i-m}C_i^m\right), \quad \text{где } C_i^m = \frac{i!}{m!\,(i-m)!};$$

$$\lambda_2 = \alpha_3 - \lambda_1\alpha_2 + \lambda_1^2 + \lambda_1^3; \quad \lambda_3 = \alpha_2 - \lambda_1^2 - \lambda_1 - \lambda_2; \quad \lambda_4 = \alpha_4 - \lambda_2\lambda_3;$$

$$\lambda_5 = \frac{a_5}{a_0} - \alpha_4\lambda_1 - \alpha_3\lambda_6; \quad \lambda_7 = \frac{a_7}{a_0} - \lambda_6\lambda_5, \quad \text{где } \alpha_2 = \frac{a_2}{a_0} - 2\lambda_1^2 - \lambda_1 - \lambda_6;$$

$$\alpha_3 = \frac{a_3}{a_0} - \alpha_2\lambda_1 - (2\lambda_1 + 1)\lambda_6; \quad \alpha_4 = \frac{a_4}{a_0} - \alpha_3\lambda_1 - \alpha_2\lambda_6.$$

Замечание 3. Леммы 1 и 2 могут быть сильно обобщены. Именно, справедливо следующее утверждение.

Пусть заданы произвольные вещественные числа $M, c_1, c_2, \ldots, c_n$ *и целое число* m $(0 < m < n;\ c_n \neq 0)$, *причем: либо* $n = 2k$, $m = 2l + 1$; *либо* $n = 4k + 1$, $m \neq 2$, $n - m \neq 2$; *либо* $n = 4k + 3$, *где* k *и* l *— целые. Тогда существует такое вещественное число* c_0, *что среди корней многочлена* $F(x) = \sum_{l=0}^{n} c_l x^{n-l}$ *найдется* m *таких, что их сумма равна* M.

Мы не приводим здесь доказательства этой теоремы, записанной в общем виде, так как в заметке используются лишь ее частные случаи.

Замечание 4. Несколько усовершенствовав методы, с помощью которых в работе [1] произведена оценка минимального числа необходимых операций, можно доказать, что *схемы, пригодные для вычисления многочлена* $P_n(x) = \sum_{l=0}^{n} a_l x^{n-l}$ *степени* n *с произвольными комплексными или произвольными вещественными коэффициентами, не зависящие от* x *и содержащие лишь арифметические операции, всегда используют не менее чем* $\left[\frac{n+1}{2}\right] + 1$ *умножений и делений.*

Отметим, что для доказательства этого утверждения следует отдельно рассматривать случаи, когда в схеме делений нет и когда есть хотя бы одно деление.

Выражаю благодарность А. Г. Витушкину за постановку задачи и помощь.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. Г. Белага, ДАН, 123, № 5 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

С. А. РУСАКОВ

О ПОДГРУППАХ СИЛЬНО П-РАЗРЕШИМЫХ И СИЛЬНО П-ОТДЕЛИМЫХ ГРУПП

(*Представлено академиком А. И. Мальцевым 1 IV 1959*)

§ 1. Как известно, в общем случае теорема Лагранжа о порядке подгруппы необратима. Поэтому весьма существенным является отыскание тех классов конечных групп, для которых обратимость теоремы Лагранжа либо полностью имеет место, либо выполняется для определенного вида делителей порядка группы. Важные результаты в этом направлении были получены С. А. Чунихиным ([1–6]) и Ф. Холлом ([8,9]). В последнее время Цаппа ([14]) и вторично Мак-Лейном ([10]) была показана обратимость теоремы Лагранжа для сильно разрешимых групп. Введенное С. А. Чунихиным понятие П-свойств группы позволило ему определить более широкий класс групп, чем сильно разрешимые,— сильно П-разрешимые группы ([6,7]).

В настоящей работе исследуется «насыщенность» сильно П-разрешимых групп подгруппами определенного вида и, в частности, существование у них характеристических подгрупп. Кроме того, в работе приводится критерий введенной автором сильной П-отделимости групп.

Частными случаями полученных результатов являются теоремы 1 и 2 работы ([10]), теоремы 1—3 работы ([11]), некоторые утверждения теоремы 1 Бэра ([12], стр. 183).

В дальнейшем мы используем ряд обозначений, введенных С. А. Чунихиным ([6, 13]).

§ 2. Приведем используемые в работе определения и обозначения: П — некоторое непустое множество простых чисел; $\mathfrak{G}$ — конечная группа порядка $(g) = mn$, где $m \geqslant 1$ — наибольший П-силовский делитель ([6]) порядка g; Пd-группа — группа, порядок которой делится на некоторое $p \in \Pi$ (ср. ([13])); положим p_1 при $m > 1$ равным наибольшему простому делителю числа m, а при $m = 1$ положим $p_1 = 1$; тогда при $m > 1$ пусть $m = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_r^{\alpha_r}$, где $p_1 > p_2 > \ldots > p_r$ — различные простые делители числа m.

Определение 1. Если $\mathfrak{G}$ содержит подгруппы всех порядков вида $m_i n$, где m_i — произвольный делитель m, то $\mathfrak{G}$ назовем Пδ-группой.

Определение 2. Если всякая подгруппа $\mathfrak{H}$ группы $\mathfrak{G}$ является Пδ-группой, то $\mathfrak{G}$ назовем ПΔ-группой.

Из последнего определения непосредственно следует утверждение:

А. *Всякая подгруппа* ПΔ-*группы является* ПΔ-*группой.*

Определение 3. Пусть $\mathfrak{H}$ и $\mathfrak{K}$ — две любые, упорядоченные по вложению $\mathfrak{H} \supseteq \mathfrak{K}$, характеристические подгруппы группы $\mathfrak{G}$, причем $(\mathfrak{H}) = m_i n_j$, где m_i — наибольший П-силовский делитель порядка $\mathfrak{H}$. Если между $\mathfrak{H}$ и $\mathfrak{K}$ существуют подгруппы всех возможных порядков, делящихся на n_j, то $\mathfrak{G}$ назовем ПΔ_χ-группой.

Определение 4. Пусть П — некоторое непустое множество простых чисел и $\mathfrak{G}$ — некоторая конечная группа. Тогда мы назовем $\mathfrak{G}$ сильно П-отделимой или сильно отделимой относительно множества П, если каждый индекс некоторого нормального ряда группы $\mathfrak{G}$ или совсем не делится ни на одно простое число из П или делится лишь на первую степень только одного какого-либо простого числа из П.

Очевидно, что все группы, порядки которых не делятся ни на одно простое число из Π или делятся лишь на первую степень только одного простого числа из Π, относятся к сильно Π-отделимым группам.

Из этого определения легко получается утверждение:

Б. *Если* $\mathfrak{G}/\mathfrak{H}$ *и* $\mathfrak{H}$ *сильно* Π-*отделимы, то и* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*отделима.*

Приведем теперь полученные нами результаты.

Теорема 1. *Если* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима, то она является* $\Pi\Delta$-*группой.*

Теорема 2. *Если*: α) $\mathfrak{G}$ является $\Pi\Delta$-группой и β) $(p_1!, n) = 1$, *то группа* $\mathfrak{G}$ *содержит инвариантную подгруппу порядка* n.

Теорема 3. *Если*: α) $\mathfrak{G}$ *является* $\Pi\Delta$-*группой и* β) $(p_1!, n) = 1$, *то группа* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима.*

Теорема 4. *Если* $\mathfrak{G}$ — $\Pi\Delta$-*группа и* $m > 1$, *то* $\mathfrak{G}$ *содержит характеристическую подгруппу порядка* $p_1^{\alpha_1} n_s$, *где* n_s — *некоторое число, делящее* n.

Теорема 5. *Если* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима и* $m > 1$, *то* $\mathfrak{G}$ *содержит характеристическую подгруппу порядка* $p_1^{\alpha_1} n_s$, *где* n_s — *некоторое число, делящее* n.

Теорема 6. *Если* $\mathfrak{G}$ — $\Pi\Delta$-*группа и* $m > 1$, *то* $\mathfrak{G}$ *для любого* $t = 1, 2, \ldots, r$ *содержит характеристическую подгруппу порядка вида* $p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_t^{\alpha_t} n_s$, *где* n_s — *некоторое число, делящее* n.

Теорема 7. *Если* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима и* $m > 1$, *то* $\mathfrak{G}$ *для любого* $t = 1, 2, \ldots, r$ *содержит характеристическую подгруппу порядка вида* $p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_t^{\alpha_t} n_s$, *где* n_s — *некоторое число, делящее* n.

Из теорем 4 и 6 вытекает:

Теорема 8. *Если* $\mathfrak{G}$ — $\Pi\Delta$-*группа и* $m > 1$, *то* $\mathfrak{G}$ *имеет ряд характеристических подгрупп* $\mathfrak{G} \supset \mathfrak{G}_r \supset \mathfrak{G}_{r-1} \supset \ldots \supset \mathfrak{G}_2 \supset \mathfrak{G}_1 \supset \mathfrak{E}$ *с последовательностью индексов* $p_r^{\alpha_r} n_r$, $p_{r-1}^{\alpha_{r-1}} n_{r-1} \ldots$, $p_2^{\alpha_2} n_2$, $p_1^{\alpha_1} n_1$, *где* n_r, $n_{r-1}, \ldots, n_2$, n_1 *взаимно просты с* m.

Из теорем 5 и 7 следует:

Теорема 9. *Если* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима и* $m > 1$, *то* $\mathfrak{G}$ *имеет ряд характеристических подгрупп* $\mathfrak{G} \supset \mathfrak{G}_r \supset \mathfrak{G}_{r-1} \supset \ldots \supset \mathfrak{G}_2 \supset \mathfrak{G}_1 \supset \mathfrak{E}$ *с последовательностью индексов* $p_r^{\alpha_r} n_r$, $p_{r-1}^{\alpha_{r-1}} n_{r-1}, \ldots, p_2^{\alpha_2} n_2$, $p_1^{\alpha_1} n_1$, *где* n_r, $n_{r-1}, \ldots, n_2$, n_1 *взаимно просты с* m.

Теорема 10. *Если* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима, то* $\mathfrak{G}$ *является* $\Pi\Delta_\chi$-*группой.*

Теорема 11. *Если*: α) $\mathfrak{G}$ *является* $\Pi\Delta_\chi$-*группой и* β) $(p_1!, n) = 1$, *то группа* $\mathfrak{G}$ *содержит инвариантную подгруппу порядка* n.

Теорема 12. *Если*: α) $\mathfrak{G}$ *является* $\Pi\Delta_\chi$ *группой и* β) $(p_1!, n) = 1$, *то группа* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима.*

Теорема 13. *Если* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*разрешима и* $m > 1$, *то всякая максимальная подгруппа, порядок которой делится на* n, *имеет простой индекс в* $\mathfrak{G}$, *принадлежащий* Π.

Теорема 14. *Если*: α) $\mathfrak{G}$ *является* $\Pi\delta$-*группой*, β) $\mathfrak{G}$ *содержит подгруппу порядка* m *и* γ) $n < p_r$ *при* $m > 1$, *то* $\mathfrak{G}$ *сильно* Π-*отделима.*

Белорусский институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступило
27 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Чунихин, ДАН, **59**, № 3, 443 (1948). [2] С. А. Чунихин, ДАН, **97**, № 6, 977 (1954). [3] С. А. Чунихин, ДАН, **95**, № 4, 725 (1954). [4] С. А. Чунихин ДАН, **103**, № 3, 377 (1955). [5] С. А. Чунихин, ДАН, **108**, № 3, 397 (1956). [6] С. А. Чунихин, Матем. сборн., **25** (67), 321 (1949). [7] С. А. Чунихин, ДАН, **55**, № 6 481 (1947). [8] Ph. Hall, J. London Math. Soc., **12**, 198 (1937). [9] Ph. Hall, Proc. London Math. Soc., (3), 6, 286 (1956). [10] D. MacLain, Proc. Cambr. Phil. Soc., **53**, 2, 278 (1957). [11] G. Zappa, Rend. Sem. Mat. Roma, **4**, 2, 323 (1938). [12] R. Baer, Illinois J. Math., **1**, № 2, 115 (1957). [13] С. А. Чунихин, Матем. сборн., **4** (46), 3, 521 (1938). [14] G. Zappa, Duke Math. J., **6**, 511 (1940).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

С. С. РЫШКОВ

О k-РЕГУЛЯРНЫХ ВЛОЖЕНИЯХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 2 IV 1959)

Подмножество A эвклидова N-мерного пространства E^N называется k-регулярным, если никакие $k+2$ точек этого подмножества не лежат ни в какой k-мерной плоскости. Гомеоморфное отображение $f: F \to E^N$ компакта F в пространство E^N называется k-регулярным вложением, если множество $f(F)$ является k-регулярным подмножеством пространства E^N.

Понятие k-регулярности введено К. Борсуком ([1,2]), им же ([1]) был поставлен вопрос, в эвклидово пространство какой наименьшей размерности N может быть k-регулярно вложен любой n-мерный компакт, и было высказано предположение, что $N = 2n + k$. Первый из этих вопросов был разрешен В. Г. Болтянским ([3]), который показал, что множество k-регулярных вложений любого n-мерного компакта F в эвклидово пространство $E^{N'}$ всюду плотно в пространстве отображений $f: F \to E^{N'}$ при $N' \geqslant nk + n + k$, в то время как пространство $E^{N'}$ при $N' < nk + n + k$ этим свойством не обладает. Из работы ([3]) очевидно следует оценка $N \leqslant nk + n + k$, но оценок числа N снизу там нет. Здесь мы оценим число N снизу для достаточно широкого класса компактов, чем, в частности, будет опровергнута гипотеза Борсука $N = 2n + k$.

Назовем точку x, принадлежащую n-мерному компакту, точкой размерной полноценности, если для любой ее окрестности Ox найдется n-мерный размерно полноценный (см., например, ([4])), компакт Φ, содержащийся в Ox.

Теорема. *Если компакт F размерности n, имеющий $\left[\frac{k+1}{2}\right]$ точек размерной полноценности, вложен k-регулярно в пространство E^N, то имеет место неравенство*

$$N \geqslant \left[\frac{k+1}{2}\right] n + \left[\frac{k}{2}\right].$$

В доказательстве мы рассмотрим только случай нечетного k (для четного k доказательство аналогично).

Итак, пусть существует k-регулярное вложение $f: F \to E^N$, где $k = 2l + 1$. Обозначим точки размерной полноценности компакта F через $a_0, a_1, \ldots, a_l$. Выберем систему попарно непересекающихся окрестностей этих точек и в каждой окрестности Oa_i выберем размерно полноценный компакт Φ_i. Рассмотрим далее открытые симплексы $(x_0, x_1, \ldots, x_l)$ с вершинами $x_0, x_1, \ldots, x_l$, где $x_i \in \Phi_i$. Очевидно, что никакие два из упомянутых симплексов не пересекаются (иначе в их линейной оболочке, имеющей размерность $2l - m$, лежало бы $2l + 2 - m$ точек, что противоречит k-регулярности вложения; здесь m — число общих вершин рассматриваемых симплексов).

Поскольку никакие два симплекса из рассматриваемой системы не пересекаются, то объединение всех этих симплексов (рассматриваемых как точечные множества) гомеоморфно множеству $P = \Phi_0 \times \Phi_1 \times \ldots \times \Phi_l \times \times T^l$, где T^l — открытый l-мерный симплекс. Из сказанного ясно, что

$$N \geqslant \dim P = n(l+1) + l = \left[\frac{k+1}{2}\right] n + \left[\frac{k}{2}\right].$$

Замечание. Полученная оценка числа N превосходит гипотетическую оценку, данную Борсуком в следующих случаях:

при $k = 5$ и $k = 6$ для $n > 3$;
при $k = 7$ и $k = 8$ для $n > 2$;
при $k > 9$ для $n > 1$.

Следствие. Никакой n-мерный полиэдр (в частности, n-мерный куб) не может быть k-регулярно вложен в эвклидово пространство размерности меньшей, чем $\left[\frac{k+1}{2}\right] n + \left[\frac{k}{2}\right]$.

Интересно отметить, что для n-мерного куба эта оценка тривиально точна в следующих случаях: а) при $k = 1$ и любом n (гомеоморфное вложение $E^n \to E^n$); б) при $k = 2$ и любом n (вложение n-мерной полусферы в $(n+1)$-мерное пространство); в) при $n = 1$ и любом k (существует k-регулярное вложение отрезка в k-мерное пространство ([1],[2])). Однако уже вопрос о существовании 3-регулярного вложения квадрата в 5-мерное пространство остается открытым. (В 4-мерное вложить нельзя — это следует из наших результатов, в 6-мерное можно, см. ([1]).)

Московский текстильный
институт

Поступило
2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. Борсук, Тр. III Всесоюзн. матем. съезда, **4**, 1959. [2] K. Borsuk, Bull. Acad. Sc. Pol., **5**, № 4, 351 (1957). [3] В. Г. Болтянский, Изв. АН СССР, сер. матем., № 5 (1959). [4] В. Г. Болтянский, ДАН, **67**, № 5, 773 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

Т. Б. СОЛОМЯК

РЕШЕНИЕ ПЕРВОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА, СОДЕРЖАЩИХ СТЕПЕННЫЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 16 III 1959)

В работе рассматриваются квазилинейные уравнения эллиптического типа

$$Lu = -\sum_{i=1}^{m} \frac{\partial}{\partial x_i}(a_i(x_j, u, p_j)) + b(x_i, u, p_i) = f(x_i) \qquad (1)$$

$$(p_i = \partial u / \partial x_i,\ a_i(x_j, 0, 0) \equiv b(x_j, 0, 0) \equiv 0)$$

в конечной области Ω m-мерного эвклидова пространства, ограниченной дважды гладкой границей Γ, в предположении, что коэффициенты уравнения (1) содержат степенные нелинейности (a_i, b считаем непрерывно дифференцируемыми по всем аргументам).

В случае, когда уравнение (1) является уравнением Эйлера для некоторого положительного функционала, существование обобщенного решения вариационной задачи в классе $\overset{0}{W}{}_n^1(\Omega)$ было доказано Морри ([1]); О. А. Ладыженская доказала ([2]), что это решение имеет обобщенные вторые производные, почти всюду удовлетворяет уравнению Эйлера и для него ограничен интеграл

$$\int_{\Omega} (T^{n-2} + 1) \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2, \quad n \geqslant 2 \quad \left(T^2 = \sum_i p_i^2 \right).$$

В данной работе доказывается, что теорема существования и единственности решения первой однородной краевой задачи, а также ограниченность интеграла

$$\int_{\Omega'} (T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1) \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2 d\Omega'$$

при соответствующих предположениях (теорема 2) справедливы для любых уравнений вида (1) (Ω' — любая внутренняя подобласть Ω).

Если же данное уравнение является уравнением Эйлера, то решение удовлетворяет более сильному неравенству

$$\int_{\Omega} (T^{2n-4} + |u|^{2n-4} + 1) \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2 d\Omega \leqslant C \| f \|^2_{L_2(\Omega)}. \qquad (2)$$

§ 1. Теорема 1. *Пусть коэффициенты уравнения* (1) *удовлетворяют условиям*:

1. $\sum_i a_i(x_j, u, p_j)\, p_i \geqslant \gamma T^n, \quad n \geqslant 2.$

2. $\sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial p_j}(a_i(x_k, u, p_k))\, t_i t_j \geqslant \alpha (T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1) \sum_i t_i^2.$

3. $\left|\frac{\partial a_i(x_k, u, p_k)}{\partial p_j}\right| \leqslant C_1(T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1).$

4. $\left|\frac{\partial a_i(x_k, u, p_k)}{\partial u}\right| + \left|\frac{\partial b(x_k, u, p_k)}{\partial p_i}\right| \leqslant C_2(T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1).$

5. $C_3(T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1) \geqslant \frac{\partial b(x_k, u, p_k)}{\partial u} \geqslant K(T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1)$

(K зависит от C_2 и α).

Тогда при $f \in L_{\frac{n}{n-1}}(\Omega)$ *существует единственное обобщенное решение* $u \in \overset{0}{W}{}^1_n(\Omega)$ *задачи*

$$\mathscr{L}u = f, \quad u|_\Gamma = 0, \tag{I}$$

для него имеет место оценка

$$\|u\|^n_{W^1_n(\Omega)} \leqslant C_4 \|f\|^{\frac{n}{n-1}}_{L_{\frac{n}{n-1}}(\Omega)}.$$

Замечание 1. Обобщенное решение понимается в смысле удовлетворения интегральному тождеству

$$\sum_i \int_\Omega a_i \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}\, d\Omega + \int_\Omega b\Phi\, d\Omega = \int_\Omega f\Phi\, d\Omega$$

при любой $\Phi \in \overset{0}{W}{}^1_n(\Omega)$.

Замечание 2. Если уравнение (1) имеет вид

$$-\sum_i \frac{\partial a_i(x_j, p_j)}{\partial x_i} + b(x_i, u) = f(x_i),$$

то в условиях 2, 3 теоремы 1 следует слагаемое $|u|^{n-2}$ опустить, условия 1, 4 отбросить *, а 5 заменить следующим:

5′. $C_5(|u|^{n-2} + 1) \geqslant \frac{\partial b(x_i, u)}{\partial u} \geqslant 0.$

Теорема 2. *Пусть коэффициенты уравнения* (1) *удовлетворяют условиям* 1—5 *теоремы* 1 *и условию*

6. $\left|\frac{\partial' a_i}{\partial x_l}\right| + \left|\frac{\partial' b}{\partial x_l}\right| \leqslant C_6(T^{n-1} + |u|^{n-1} + 1)$

($\partial' a_i / \partial x_l$ — частная производная a_i, взятая только по аргументу x_l).

Тогда при $f \in L_2(\Omega)$ *для обобщенного решения задачи* (I) *в любой внутренней подобласти* Ω' *справедливо неравенство*

$$\int_{\Omega'} (T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1) \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j}\right)^2 d\Omega' \leqslant C_7 \|f\|^2_{L_2(\Omega)} + C_8 \|f\|^{\frac{n}{n-1}}_{L_{\frac{n}{n-1}}(\Omega)}, \tag{3}$$

и уравнение (1) *удовлетворяется почти всюду.*

Коротко наметим ход доказательства теорем 1 и 2.

Доказательство существования решения проводится методом продолжения по параметру. Решается вспомогательная задача

$$-\Delta u + \lambda(\mathscr{L}u + \Delta u) = f; \qquad u|_\Gamma = 0, \quad 0 \leqslant \lambda \leqslant 1. \tag{I_λ}$$

При $n = 2$ существование решения задачи (I_λ) получается методом сжатых отображений. В этом случае предположения о гладкости границы могут быть сняты.

* Условие 1 в этом случае следует из условия 2.

Пусть $n > 2$. При достаточно малых λ существование решения при гладкой границе и гладкой правой части доказано А. И. Кошелевым ([3]). Так как решение понимается в смысле интегрального тождества, то гладкость правой части несущественна.

Предположим, что при некотором $\lambda_1 \geqslant \lambda_0 > 0$ задача разрешима; требуется доказать, что она разрешима и при $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$, если λ_2 достаточно мало (независимо от λ_1).

Перепишем задачу $(I_{\lambda_1+\lambda_2})$ в виде

$$-\Delta u + \lambda_1 (\mathscr{L} u + \Delta u) = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} f - \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \Delta u, \qquad u|_\Gamma = 0 \qquad (I_{\lambda_1+\lambda_2})$$

и будем решать ее методом последовательных приближений:

$$-\Delta u_k + \lambda_1 (\mathscr{L} u_k + \Delta u_k) = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} f - \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \Delta u_{k-1}, \qquad u_k|_\Gamma = 0.$$

Последовательность $\{u_k\}$ сильно сходится в $\overset{0}{W}{}^1_2(\Omega)$ и ограничена в $\overset{0}{W}{}^1_n(\Omega)$; тогда она сильно сходится в любом $\overset{0}{W}{}^1_{n-\varepsilon}(\Omega)$ $(n - \varepsilon > 2)$.

Предельная функция этой последовательности принадлежит $\overset{0}{W}{}^1_n(\Omega)$ и является обобщенным решением задачи $(I_{\lambda_1+\lambda_2})$.

Основную часть доказательства теоремы 2 составляет получение оценки (3). При этом мы следуем работе О. А. Ладыженской ([2]).

Рассмотрим интеграл

$$\int_\Omega \mathscr{L} u \left(-\sum_l \frac{\partial}{\partial x_l} (\zeta p_l) \right) d\Omega. \tag{4}$$

Выбираем функцию ζ следующим образом: ζ — неотрицательная, непрерывно дифференцируемая функция, равная единице в некоторой фиксированной подобласти Ω_1, нулю в пограничной полосе и такая, что

$$\left[\sum_i \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i} \right)^2 \right]^{1/2} < A\zeta.$$

Выделяем в (4) главные члены:

$$\sum_{i,\,l} \int_\Omega \frac{\partial a_{il}}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_l} (\zeta p_l)\, d\Omega;$$

после двукратного интегрирования по частям получаем интеграл

$$\sum_{i,\,l} \int_\Omega \frac{\partial a_{il}}{\partial x_l} \frac{\partial}{\partial x_i} (\zeta p_l)\, d\Omega$$

и оцениваем в нем с помощью условия 2 сумму, содержащую произведение вторых производных. Все остальные слагаемые в (4) оцениваем сверху, пользуясь условиями 3—6. При этом получаем неравенство

$$\int_\Omega \zeta (T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1) \sum_{i,\,j} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2 d\Omega \leqslant C_7 \|f\|^2_{L_2(\Omega)} + C_8 \|f\|^{\frac{n}{n-1}}_{L_{\frac{n}{n-1}}(\Omega)},$$

которое и приводит к оценке (3).

§ 2. Предположим теперь, что рассматриваемое уравнение есть уравнение Эйлера для некоторого функционала $\int_\Omega F(x_i, u, p_i)\, d\Omega$:

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial F}{\partial p_i} \right) - \frac{\partial F}{\partial u} = 0. \tag{5}$$

Тогда оно может быть записано в виде:

$$\mathscr{L}_1 u = -\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\Big(\sum_j a_{ij} p_j + c_i u\Big) + b = f(x_i), \tag{6}$$

где

$$a_{ij} = a_{ij}(x_k, u, p_k), \qquad c_i = c_i(x_k, u, p_k), \quad b = b(x_k, u, p_k), \qquad b(x_k, 0, 0) \equiv 0,$$

$$a_{ij} = a_{ji}, \quad \frac{\partial a_{ij}}{\partial p_r} = \frac{\partial a_{ir}}{\partial p_j}. \tag{7}$$

Теорема 3. *Пусть коэффициенты уравнения* (6) *удовлетворяют всем условиям теоремы* 2 *и условиям:*

7. $\alpha_1 (T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1) \sum_i t_i^2 \leqslant \sum_{i,j} a_{ij}(x_k, u, p_k)\, t_i t_j \leqslant C_9 (T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1) \sum_i t_i^2$.

8. $\left|\frac{\partial' a_{ij}}{\partial x_l}\right| + \left|\frac{\partial a_{ij}}{\partial u} p_l\right| \leqslant C_{10} (T^{n-2} + |u|^{n-2} + 1)$.

Тогда для обобщенного решения задачи

$$\{\mathscr{L}_1 u = f, \quad u|_\Gamma = 0 \text{ при } f \in L_2(\Omega)$$

справедливо неравенство (2).

Замечание 3. Условия 7 и 8 являются незначительным усилением условий 2, 3, 4 и 6. Это вызвано специальным видом выражения $\mathscr{L}_1 u$.

Доказательство теоремы 3 основано на оценке интеграла

$$\int_\Omega \mathscr{L}_1 u \cdot \Big(-\sum_{k,l} a_{kl} \frac{\partial^2 u}{\partial x_k \partial x_l}\Big)\, d\Omega,$$

которая проводится аналогично тому, как это сделано в линейном случае О. А. Ладыженской ([4]).

Слагаемое, содержащее главные члены

$$\int_\Omega \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_i}(a_{ij} p_j + c_i u) \sum_{k,l} a_{kl} \frac{\partial^2 u}{\partial x_k \partial x_l}\, d\Omega,$$

интегрируем по частям, перенося дифференцирование на второй множитель. Полученный при этом интеграл, в который входят третьи производные, берем вновь по частям, и член

$$\int_\Omega \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial}{\partial x_k}(a_{ij} p_j + c_i u)\, a_{kl} \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k}\, d\Omega$$

оцениваем снизу с помощью условий 2 и 7. Сумма двух оставшихся объемных интегралов, содержащих произведение вторых производных, тождественна нулю в силу (7).

Для оценки граничных интегралов выражаем вторые производные по касательным направлениям к границе через первые производные по нормали.

Ленинградский инженерно-строительный институт

Поступило
11 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. B. Morrey, Univ. Calif. Publ. Math., N. S., **1**, 1 (1943). [2] О. А. Ладыженская, ДАН, **120**, № 5, 956 (1958). [3] А. И. Кошелев, Усп. матем. наук, **13**, в. 4 (82), 29 (1958). [4] О. А. Ладыженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, М., 1953.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

К. С. СЦИЛАРД

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ТЕОРЕМЫ ФАТУ НА ОДИН КЛАСС НЕПРЕРЫВНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 2 IV 1959)

Цель этой заметки — сообщить о теореме типа Фату для более широкого класса, чем класс аналитических функций. Идея ее доказательства исходит от Каратеодори, который применял ее в теории конформных отображений ([1]).

Рассмотрим (вообще неаналитическую) функцию $\zeta = f(z)$ комплексного переменного $z = x + iy$. Предполагаем, что $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ однозначна в некотором кольце $r_1 \leqslant |z| < 1$ в z-плоскости и что частные производные u_x, u_y, v_x, v_y действительной и мнимой частей $f(z)$ непрерывны.

Теорема. *Пусть в области E z-плоскости ($z = re^{\varphi i}$), заданной неравенствами $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$, $r_1 \leqslant r < 1$, выполнены следующие условия для функции $f(z)$:*

I. *$\zeta = f(z)$ осуществляет локально внутреннее отображение множества E, причем это отображение взаимно-однозначно в некоторой окрестности каждой точки $z \in E$ (локально однолистно), кроме, может быть, некоторого конечного или счетного множества точек, не имеющего точки сгущения внутри E.*

II. *Существует интеграл* $I_E = \iint\limits_E \sqrt{|D(x, y)|}\, dx\, dy < \infty$ *(здесь $D(x, y)$ — якобиан отображения $u = u(x, y)$, $v = v(x, y)$).*

III. *Существует константа C, $1 \geqslant C > 0$, такая, что в точках z однолистности* $\liminf\limits_{\rho \to 0} \dfrac{\min |\zeta_0 - \zeta_\rho|}{\max |\zeta_0 - \zeta_\rho|} \geqslant C$ *(здесь ζ_0 — образ точки z_0; ζ_ρ — образ текущей точки z на окружности $|z_0 - z| = \rho$).*

Утверждаем, что в предположениях I, II *и* III *существует* $\lim\limits_{r \to 1} f(re^{\varphi i})$ *для почти всех значений φ ($\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$).*

Доказательство. В качестве вспомогательной теоремы пользуемся известной теоремой Беппо Леви:

Всякая возрастающая последовательность функций $\{h_n(x)\}$ действительного переменного x, суммируемых в некотором интервале (a, b), интегралы которых равномерно ограничены, сходится почти всюду к некоторой суммируемой функции, и интеграл предела такой последовательности равен пределу интегралов $h_n(x)$ (см., например, ([2]), стр. 44).

Эту теорему применим к семейству непрерывных функций от φ, т. е. к семейству $s(r_1, r, \varphi)$. Здесь $s(r_1, r, \varphi)$ означает длину дуги кривой в плоскости ζ — образа отрезка $[r_1, r]$ на луче $\varphi = \text{const}$ в плоскости z; параметр непрерывен.

Далее пользуемся следующей элементарной леммой ([3], стр. 6).

Лемма. *Пусть в полуинтервале $[a, b)$ действительного переменного задана непрерывная комплексная функция $\zeta = Z(r)$ и пусть для всех r_0, $a \leqslant r_0 < b$, существует длина $L(r_0)$ дуги кривой — отображения отрезка $[a, r_0]$ функцией $\zeta = Z(r)$ на плоскость ζ. Если существует конечная верхня*

граница множества величин $L(r_0)$, *то существует также конечный предел* $\lim_{r_0 \to b} Z(r_0)$.

Рассмотрим множество E и покажем, что из предположений I, II и III следует, что существует константа $B > 0$ такая, что

$$0 \leqslant \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} s(r_1, r, \varphi)\, d\varphi < B, \quad r_1 \leqslant r < 1.$$

Обозначим через F_ρ площадь образа в плоскости ζ круга $|z - z_0| \leqslant \rho$ в плоскости z. Ясно, что $[\min |\zeta_0 - \zeta_\rho|]^2 \pi \leqslant F_\rho$, откуда

$$\frac{\min |\zeta_0 - \zeta_\rho|}{\rho} \leqslant \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{F_\rho}{\pi}}. \tag{1}$$

В любой точке однолистности $z_0 \in E$ для заданного сколь угодно малого числа $\delta > 0$ можно найти $\rho_0 = \rho_0(\delta) > 0$ такое, чтобы для $\rho < \rho_0$ было:

$$\min |\zeta_0 - \zeta_\rho| > \max |\zeta_0 - \zeta_\rho| (C - \delta). \tag{2}$$

Из неравенств (1) и (2) следует (для $\rho < \rho_0$):

$$\frac{\max |\zeta_0 - \zeta_\rho|}{\rho} (C - \delta) < \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{F_\rho}{\pi}},$$

и, переходя к пределу при $\rho \to 0$, получим

$$\limsup_{\rho \to 0} \frac{\max |\zeta_0 - \zeta_\rho|}{\rho} C \leqslant \sqrt{|D(x, y)|_{z=z_0}}, \tag{3}$$

Очевидно, в точке $z_0 = re^{\varphi i}$

$$\frac{\partial s(r_1, r, \varphi)}{\partial r} \leqslant \limsup_{\rho \to 0} \frac{\max |\zeta_0 - \zeta_\rho|}{\rho},$$

и тогда из (3) следует

$$0 \leqslant \frac{\partial s}{\partial r} \leqslant \frac{1}{C} \sqrt{|D(x, y)|}. \tag{4}$$

Интегрируя по dr, получим

$$s(r_1, r_0, \varphi) \leqslant \frac{1}{C} \int_{r_1}^{r_0} \sqrt{|D(x, y)|}\, dr. \tag{5}$$

Для оценки $\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} s(r_1, r_0, \varphi)\, d\varphi$ интегрируем (5) по $d\varphi$:

$$\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} s(r_1, r_0, \varphi)\, d\varphi \leqslant \frac{1}{C} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int_{r_1}^{r_0} \sqrt{|D(x, y)|}\, dr. \tag{6}$$

Без ограничения общности мы можем принять, что $r_1 \geqslant 1/2$; тогда имеем оценку

$$\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} s(r_1, r_0, \varphi)\, d\varphi \leqslant \frac{2}{C} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} d\varphi \int_{r_1}^{1} \sqrt{|D(x, y)|}\, r\, dr = \frac{2}{C} I_E = B,$$

а величина B конечна по предположению II.

Таким образом, предположения теоремы Беппо Леви для семейства функций $s(r_1, r, \varphi)$ от φ для $\varphi_1 < \varphi < \varphi_2$ выполнены (при $r \to 1$ величина $s_{\varphi=\text{const}}$ монотонно растет), и поэтому для почти всех значений φ интервала (φ_1, φ_2)

существует предел $\lim_{r\to 1} s(r_1, r, \varphi)$. Применяя приведенную элементарную лемму, заключаем, что для этих значений φ существует также $\lim_{r\to 1} f(re^{\varphi i})$. Теорема доказана.

Попутно получается, что $s(r_1, 1, \varphi) = \lim_{r\to 1} s(r_1, r, \varphi)$ — суммируемая в интервале (φ_1, φ_2) функция от φ.

Доказанная теорема применима к классу функций $\zeta = f(z)$, осуществляющих q-квазиконформные отображения в смысле Г. Гретцша и М. А. Лаврентьева. Она применима также к некоторым классам функций, которые осуществляют отображения, не являющиеся внутренними в смысле Стоилова. (Пример: $\zeta = r_1 e^{\varphi_1 i}$, $z = re^{\varphi i}$, где $r_1 = r$, $\varphi_1 = \varphi + 0{,}1 \sin(100\varphi)$.) *.

Примечание 1. Если не предполагать непрерывную дифференцируемость $u(x, y)$ и $v(x, y)$, то предыдущие рассуждения осложняются. По этому вопросу см. работу И. Н. Песина (4).

Примечание 2. Доказательство применимо в случае отображения n-мерных областей при любом $n > 2$.

Всесоюзный институт научно-технической информации
Государственного научно-технического комитета
Совета Министров СССР и
Академии наук СССР

Поступило
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Carathéodory, Nachr. d. K. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., 509 (1913). [2] Ф. Рисс, Б. Секефальви-Надь, Лекции по функциональному анализу, М., 1954. [3] J. Lelong-Ferrand, Représentations conformes et transformations à intégrale de Dirichlet bornée, Paris, 1955. [4] И. П. Песин, ДАН, 102, № 2, 223 (1955).

* Для семейства отображений, для которых интеграл Дирихле конечен, доказательство теоремы типа Фату можно найти в (3).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

Б. А. ТРАХТЕНБРОТ

АСИМПТОТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СЛОЖНОСТИ ЛОГИЧЕСКИХ СЕТЕЙ С ПАМЯТЬЮ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 2 IV 1959)

1. О. Б. Лупанов разработал метод синтеза истинностных логических сетей (названных им схемами из функциональных элементов), позволивший установить асимптотику для функции $L(n)$: наименьшее число такое, что истинностными сетями с индексом простоты, не превосходящим $L(n)$, можно реализовать любую функцию алгебры логики от n аргументов. Именно ([1]):

$$L(n) \sim \rho \frac{2^n}{n}, \tag{1}$$

где ρ — наименьший из удельных весов ячеек исходного базиса $\{E_i\}$.

Если число всех функций алгебры логики от n переменных, равное 2^{2^n}, обозначить через $Q(n)$, то формула (1) примет вид

$$L(n) \sim \rho \frac{\lg Q(n)}{\lg \lg Q(n)}. \tag{1'}$$

В данной статье исследуется аналогичная задача применительно к логическим сетям с памятью, характеризующимся условиями: а) в базис $\{E_i\}$, кроме истинностных ячеек, входят и элементы задержки; б) допустимы правила образования петель обратной связи ([3]). Как известно ([2]), в таких сетях реализуются операторы с конечным весом. Оказывается, что и в этом случае имеет место закономерность, родственная (1'), которая, в отличие от (1'), основана на идее оптимального кодирования алфавита состояний реализуемого оператора.

В пунктах 2—4 рассматриваются некоторые операторы, допускающие простую реализацию, выясняются возможности упрощения синтеза путем надлежащего выбора кода и оценивается число реализуемых операторов. Эти результаты, могущие представлять и самостоятельный интерес, использованы в пунктах 5—6 для установления метода синтеза и получения асимптотической оценки.

2. Известно ([4, 5]), что для отдельных классов функций алгебры логики возможна реализация, существенно более простая чем та, которая гарантируется экспоненциальной оценкой (1) для произвольных функций. Точно так же для отдельных классов истинностных операторов $(z_1, z_2, \ldots, z_m) = T(x_1, \ldots, x_n)$ возможна реализация с более низкой оценкой, чем оценка порядка $\rho \frac{2^n \cdot m}{n}$, легко вытекающая из (1). Пусть $\underline{x_1 x_2 \ldots x_n}$, $\underline{z_1 z_2 \ldots z_m}$ обозначают соответственно числа $x = 2^0 x_1 + 2^1 x_2 + \ldots + 2^{n-1} x_n$, $z = 2^p z_1 + 2^1 z_2 + \ldots + 2^{m-1} z_m$; тогда оператор T индуцирует обычную числовую функцию $z = t(x)$, а функция алгебры логики $f(x_1, \ldots, x_n)$ — предикат $F(x)$. При доказательстве теорем настоящего и следующего пунктов использованы реализации с линейной (случаи 1 и 2) и квадратичной (случай 3) относительно числа всех двоичных переменных оценками сложности для

операторов, индуцирующих следующие числовые предикаты и функции:

1) $\underline{x_1x_2\ldots x_n} < \underline{y_1y_2\ldots y_n}$.

2) $z = \underline{x_1x_2\ldots x_n} + \underline{y_1y_2\ldots y_n}$ и $z = \underline{x_1x_2\ldots x_n} - \underline{y_1y_2\ldots y_n}$, где z, т. е. $\underline{z_1\ldots z_n}$, обозначает часть результирующего числа, записываемую младшими разрядами.

3) $\underline{x_1x_2\ldots x_n}$ делится нацело на $\sigma_1\sigma_2\ldots\sigma_n$ (делитель фиксирован).

Определение. Истинностный оператор называется монотонным, если индуцируемая им числовая функция является монотонной.

Теорема 1. *Монотонные операторы* $(z_1, \ldots, z_n) = T(x_1, \ldots, x_n)$ *могут быть реализованы с оценкой* (*при* $n \to \infty$):

$$L(T) < \frac{2\rho \cdot 2^k \lg k}{k}[1 + o(1)]. \qquad (2)$$

Примечание. Метод синтеза, разработанный для монотонных операторов, не использует полностью свойств монотонности и проходит с той же оценкой для более широкого класса операторов. Для монотонных же операторов оценка может быть, по-видимому, улучшена.

3. Рассмотрим множество всех отображений T алфавита $Q = \{q_0, q_1, \ldots, q_{\widetilde{k}-1}\}$ в себя или на себя. Если буквы $\{q_i\}$ закодировать двоичными записями их номеров, то любое T можно реализовать по методу Лупанова с оценкой порядка $\rho\widetilde{k}$; $\widetilde{k}$ могло и не оказаться степенью двойки, и тогда часть наборов длины $[\lg \widetilde{k}] + 1$ не будет использована при кодировании. Эта оценка не может быть улучшена ни при каком другом фиксированном способе кодирования алфавита Q. Однако, если для каждого отображения T допустить свое оптимальное кодирование алфавита Q, то эта оценка может быть существенно понижена.

Теорема 2. *Для каждого отображения* T *можно указать такое кодирование* Q, *при котором* $(\widetilde{k} \to \infty)$

$$L(T) < \frac{2\rho\widetilde{k} \lg\lg \widetilde{k}}{\lg \widetilde{k}}[1 + o(1)]. \qquad (3)$$

Примечание. Метод синтеза таков, что он дает оценку такого же порядка, как и оценка, доставляемая методом синтеза монотонных операторов; поэтому всякое улучшение последнего метода автоматически повлечет за собой и улучшение первого. В случае отображения Q на себя вместо (3) получается оценка порядка $\sqrt{\widetilde{k}} \lg \widetilde{k}$.

4. Обозначим через θ_{n-m-k} множество всех операторов $(z_1, \ldots, z_m) = T(x_1, \ldots, x_n)$ веса $\leqslant \widetilde{k} = 2^k$ $(\widetilde{k} = 1, 2, \ldots)$, и пусть $Q(n, m, k)$ — число операторов из θ_{n-m-k}. В частности, $Q(n, 1, 0) = Q(n) = 2^{2^n}$ есть число всех функций алгебры логики n аргументов. Для функции $Q(n, m, k)$ не существует простой формулы, выражающей точно ее значения, вместе с тем для ее двоичного логарифма имеет место следующая оценка:

Теорема 3. *При* $n + k \to \infty$

$$\lg Q(n, m, k) \sim (2^n - 1)2^k(m + k) + m \cdot 2^k = 2^{n+k}(m + k) - k \cdot 2^k. \qquad (4)$$

Определение. Оператор $T \in \theta_{n-m-k}$ называется неприводимым, если выполнено условие: каковы бы ни были два его состояния q_i, q_j, существует входное слово, переводящее q_i в q_j.

Предыдущая теорема остается справедливой, если под θ_{n-m-k} понимать лишь подмножество его неприводимых операторов.

5. Синтез и оценка сверху. Пусть оператор $T \in \theta_{n-m-k}$ описывается уравнениями

$$z(t) = \Phi[x(t), q(t)]; \quad q(t + 1) = \Psi[x(t), q(t)], \qquad (5)$$

где z, x — сокращенные обозначения для набора переменных $z_1, \ldots, z_m$ и $x_1, \ldots, x_n$, а q — буква алфавита состояний (до выбора двоичного кода). Для фиксированной входной буквы ξ (например, для входной буквы $\xi = 11\ldots1$) определим функции:

$$\varphi(q) = \Phi(\xi, q); \quad \psi(q) = \Psi(\xi, q);$$

$$\Phi'(x, q) = \begin{cases} 0 & \text{при } x = \xi, \\ \Phi[x, q] & \text{при } x \neq \xi; \end{cases} \quad \Psi'(x, q) = \begin{cases} q_0 & \text{при } x = \xi, \\ \Psi(x, q) & \text{при } x \neq \xi. \end{cases}$$

Тогда оператор T будет определен условиями:

$$z(t) = \begin{cases} \varphi[q(t)] & \text{при } x(t) = \xi, \\ \Phi'[x(t),\ q(t)] & \text{при } x(t) \neq \xi; \end{cases}$$

$$q(t+1) = \begin{cases} \psi[q(t)] & \text{при } x(t) = \xi, \\ \Psi[x(t),\ q(t)] & \text{при } x(t) \neq \xi. \end{cases}$$

В соответствии с теоремой 2 выберем коды алфавита Q так, чтобы $\varphi(q)$ можно было реализовать блоком, индекс простоты которого не превосходит $\frac{2\rho \cdot 2^k \lg k}{k}[1 + o(1)]$ при $k \to \infty$. Блоки, реализующие функции ψ, Φ', Ψ', строятся по методу Лупанова. Индексом простоты остальной части сети (включая элементы задержки), которая координирует работу блоков $\varphi, \psi, \Phi', \Psi'$, можно пренебречь по сравнению с общим индексом простоты самих этих блоков. В результате получается следующая оценка (при $n + k \to \infty$):

$$L(T) < \rho \frac{(2^n - 1)\, 2^k (m + k) + m \cdot 2^k}{n + k}[1 + o(1)]. \tag{6}$$

Сравнение с формулой (4) позволяет придать неравенству (6) вид

$$L(T) < \rho \frac{\lg Q(n, m, k)}{\lg \lg Q(n, m, k)}[1 + o(1)]. \tag{6'}$$

6. Оценка снизу.

Теорема 4. *Каково бы ни было* $\varepsilon > 0$, *отношение числа операторов* $T_i \in \theta_{n-m-k}$, *для которых*

$$L(T) < (1 - \varepsilon)\rho \frac{\lg Q(n, m, k)}{\lg \lg Q(n, m, k)}$$

к числу всех операторов из θ_{n-m-k} *стремится к нулю при*

$$n + k \to \infty, \quad \frac{\lg m}{n + k} \to 0. \tag{*}$$

Поясним смысл второго из условий (*). Как известно ([2]), выходная буква $z(t)$ оператора T однозначным образом определяется парой букв $x(t)$, $q(t)$; поэтому число букв выходного алфавита, фактически употребляемых, не превосходит $2^n \cdot 2^k$. Если бы все (или почти все) выходные буквы были использованы, то мы имели бы $2^m \leqslant 2^{n+k}$, т. е. $m \leqslant n + k$. Но обычно не все кодовые группы используются; например, из соображений надежности берется избыточный код. Условиями теоремы такая избыточность не исключается, но требуется, чтобы она не была слишком большой.

7. Пусть $L(n, m, k)$ означает наименьшее число такое, что сетями с индексом простоты, не превосходящим $L(n, m, k)$, можно реализовать любой оператор из θ_{n-m-k}. Из (6') и теоремы 4 вытекает асимптотическая оценка:

$$L(n, m, k) \sim \rho \frac{\lg Q(n, m, k)}{\lg \lg Q(n, m, k)}, \tag{7}$$

которая и является аналогом (1').

В заключение заметим, что формула (7) остается справедливой и при некоторых других допущениях о классе операторов и о классе сетей, отличных от тех, которые были высказаны в предыдущем изложении:

а) Формула (7) может быть переинтерпретирована для случая, когда вместо θ_{n-m-k} берется его подмножество, состоящее из неприводимых операторов.

б) Наряду с задерживающими элементами (или вместо них) в базис могут быть включены и другие элементарные ячейки, имеющие не более чем один входной двоичный канал каждая и реализующие любые операторы с конечным весом (например, типа двоичного счетчика).

в) В базис можно включить и такие ячейки, которые имеют по несколько сортов выходов, т. е. реализуют по несколько различных функций. При этом, однако, параметр ρ, фигурирующий в (7), будет определяться несколько иначе, чем выше. Условимся говорить, что система функций $\{f_i\}$ в совокупности существенно зависит от переменных $x_1, x_2, \ldots, x_n$, если для каждой из этих переменных существует по крайней мере одна функция системы, существенно зависящая от нее. Пусть ячейка Ω с индексом простоты $P(\Omega)$ реализует систему функций $\{f_i\}$, существенно зависящую в своей совокупности от n переменных, сопоставляемых n входным каналам этой ячейки. Обозначим через ν наименьшее число функций, образующих подсистему системы $\{f_i\}$, все еще зависящую в совокупности от всех n переменных; тогда под удельным весом ячейки Ω следует понимать $\frac{P(\Omega)}{n-\nu}$, а ρ определяется как минимум удельных весов ячеек базиса (рассматриваются лишь такие ячейки, для которых $\nu < n$).

Пензенский политехнический институт

Поступило
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. Б. Лупанов, Изв. Высш. учебн. зав., Радиофизика, № 1, 120 (1958). [2] Б. А. Трахтенброт, ДАН, **112**, № 6 (1957). [3] A. W. Burks, J. B. Wright, Proc. IRE, **41**, № 10, 1357 (1953). [4] С. В. Яблонский, Усп. матем. наук, **12**(6), 189 (1957). [5] Б. И. Фиников, ДАН, **115**, № 2 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИКА

Ю. Ю. ТРОХИМЧУК

ОБ УСЛОВИЯХ МОНОГЕННОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 1 IV 1959)

Напомним некоторые понятия, введенные Д. Е. Меньшовым (1) и Помпейю (2).

Пусть задана непрерывная функция $w = f(z)$ в некоторой области D плоскости z.

Введем определения:

Функция $f(z)$ обладает свойством K' в точке $z \in D$, если из нее исходят три луча t_1, t_2, t_3, расположенные на трех различных прямых, вдоль каждого из которых существует один и тот же предел

$$\lim_{h \to 0} \operatorname{Arg} \frac{f(z+h) - f(z)}{h}, \qquad z + h \in t_1,\ t_2,\ t_3.$$

Функция $f(z)$ обладает свойством K'' в точке $z \in D$, если из нее исходят три луча t_1, t_2, t_3, расположенные на различных прямых, вдоль каждого из которых существует конечный предел

$$\lim_{h \to 0} \left| \frac{f(z+h) - f(z)}{h} \right|,$$

причем все три предела одинаковы.

Функция $f(z)$ обладает в области D неполной моногенностью, если

$$D = \left(\bigcup_n \mathcal{E}_n \right) \cup H \quad (n = 1, 2, \ldots),$$

где H — не более чем счетное множество точек области D, а на каждом множестве $\mathcal{E}_n$ $(n = 1, 2, \ldots)$ функция $f(z)$ моногенна относительно $\mathcal{E}_n$, т. е. если $z \in \mathcal{E}_n$, то существует конечный предел *

$$\lim_{\substack{h \to 0 \\ z+h \in \mathcal{E}_n}} \frac{f(z+h) - f(z)}{h} = f'_{\mathcal{E}_n}(z).$$

Рассмотрим теперь непрерывное отображение $w = f(z)$ области D в плоскость w вблизи определенной точки $z_0 \in D$ и введем обозначение $w_0 = f(z_0)$.

Назовем точку $z_0 \in D$ U-точкой отображения $w = f(z)$, если существует последовательность $\{l_k\}$ $(k = 1, 2, \ldots)$ стягивающихся к точке z_0 простых замкнутых жордановых кривых, каждая из которых содержит внутри точку z_0 и обладает дополнительно следующим свойством: образ каждой кривой l_k $(k = 1, 2, \ldots)$ в плоскости w при отображении $w = f(z)$ не содержит точки $w_0 = f(z_0)$.

Скажем, что отображение $w = f(z)$ является прямым в некоторой U-точке z_0, если при положительном обходе каждой кривой l_k $(k = 1, 2, \ldots)$ точкой z функция $\operatorname{Arg}(w - w_0)$ приобретает неотрицательное приращение.

* Заметим, что Помпейю предполагал лишь конечное разбиение области D. В данной заметке сумма $\bigcup_n$ может быть или конечной или счетной.

Теорема 1. *Пусть задана в области D произвольная непрерывная функция $w = f(z)$, обладающая одним из следующих свойств:*

1) *в каждой точке $z \in D$, за исключением не более чем счетного их множества, имеет место свойство K';*

2) *в каждой точке $z \in D$, исключая не более чем счетное их множество, имеет место свойство K'', причем почти в каждой U-точке, если таковые существуют, отображение $w = f(z)$ является прямым;*

3) *в области D функция $f(z)$ обладает неполной моногенностью.*

Тогда функция $f(z)$ является аналитической всюду внутри D; при этом, если для случая 2) U-точек не существует, то $f(z) \equiv \text{const}$.

Пункты 1) и 2) этой теоремы обобщают известные результаты Д. Е. Меньшова ([4],[5]), доказанные им при дополнительном предположении однолистности отображения $w = f(z)$; пункт 3) устанавливает справедливость гипотезы Помпейю об аналитичности не вполне моногенной функции.

Основным вспомогательным предложением при доказательстве теоремы 1 является следующее обобщение одной леммы, принадлежащей автору ([6]):

Основная лемма. *Пусть в области D заданы непрерывная функция $f(z)$ и непустое нигде не плотное совершенное множество P, обладающее следующими свойствами:*

1) *функция $f(z)$ вне P является аналитической;*

2) *на множестве P отображение $w = f(z)$ взаимно-однозначно, т. е. для любых $z_1, z_2 \in P$, $z_1 \neq z_2$ имеем $f(z_1) \neq f(z_2)$.*

Тогда функция $f(z)$ осуществляет внутреннее отображение области D (по Стоилову; см., например, ([3])); в частности, найдется область $D' \subset D$, содержащая точки P, в которой функция $f(z)$ однолистна.

Выше функция $f(z)$ предполагалась непрерывной; если же не накладывать заранее этого ограничения, то теорема 1 перестает быть справедливой. И все же можно привести одно нетривиальное утверждение и в самом общем случае, если свойства K', K'' и неполную моногенность для функции $f(z) = u + iv$, $z = x + iy$, заменить условиями Коши — Римана

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}. \qquad (1)$$

Именно, имеет место такая теорема:

Теорема 2. *Пусть некоторая функция $f(z)$, определенная в области D, удовлетворяет в каждой ее точке условиям Коши — Римана (1). Тогда функция $f(z)$ является аналитической в каждой точке области D, исключая разве лишь всюду разрывное замкнутое множество $p \subset D$, проекции которого на оси x и y суть также разрывные множества.*

То, что особое множество p может не быть пустым, показывает известный пример Монтеля ([7]):

$$f(z) = \begin{cases} e^{-1/z^4} & \text{при } z \neq 0, \\ 0 & \text{при } z = 0. \end{cases}$$

Неизвестно лишь, может ли множество p быть несчетным.

Доказательство теоремы 2 основано на теореме Г. П. Толстова ([8]), в силу которой ограниченная функция $f(z)$, удовлетворяющая в области D условиям (1), является аналитической всюду внутри D.

Поступило
13 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Е. Меньшов, Матем. сборн., **40**, № 1, 3 (1933). [2] В. С. Федоров, Изв. Иваново-Вознесенского политехн. инст., **1**, 45 (1919) [3] А. И. Маркушевич, Теория аналитических функций, М., 1950, стр. 22, 620—628. [4] D. Menchoff, Math. Ann., **109**, 101 (1933). [5] D. Menchoff, Bull. Soc. math. de France, **59**, f. 3, 4, p. 141 (1931). [6] Ю. Ю. Трохимчук, Матем. сборн., **45** (87), в. 2, 236 (1958). [7] И. И. Привалов, Введение в теорию функций комплексного переменного, М., 1954, гл. 2. [8] Г. П. Толстов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова, **35**, гл. IV (1950).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МЕХАНИКА

В. А. СКРИПКИН

АЛГЕБРАИЧЕСКИЕ ИНТЕГРАЛЫ ДЛЯ АВТОМОДЕЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ИДЕАЛЬНОЙ СРЕДЫ В РЕЛЯТИВИСТСКОМ СЛУЧАЕ

(*Представлено академиком Л. И. Седовым 2 IV 1959*)

В работе (1) нами выведены интегральные уравнения движения идеальной жидкости, характеризуемой тензором энергии — импульса

$$T^{ik} = (\varepsilon + p)\, u^i u^k - g^{ik} p, \qquad (0,1)$$

в общей теории относительности (формулы (2,2), (2,3) *). Здесь p — давление; ε — внутренняя энергия на единицу объема, включая энергию массы покоя; $u^i = dx^i / ds$, $ds^2 = g_{ik}\, dx^i\, dx^k$, $i, k = 0, 1, 2, 3$. В случае отсутствия поля компоненты метрического тензора в декартовой системе координат равны $g_{00} = c^2$, $g_{\alpha\beta} = -\delta_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, а упомянутые интегральные уравнения движения примут вид:
уравнение неразрывности

$$\frac{d}{dt}\int_{\tau^*}\left(\rho \Big/ \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right) d\tau = 0; \qquad (0,2)$$

уравнение энергии

$$\frac{d}{dt}\int_{\tau^*}\left[(\varepsilon + p)\Big/\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) - p\right] d\tau = -\int_{\sigma} p v^\alpha n_\alpha\, d\sigma; \qquad (0,3)$$

уравнение импульса

$$\frac{d}{dt}\int_{\tau^*}[(\varepsilon + p)/(c^2 - v^2)]\, v^\alpha\, d\tau = -\int_{\sigma} p n^\alpha\, d\sigma, \qquad (0,4)$$

где τ^* — пространственный объем, состоящий из одних и тех же частиц; σ — поверхность, ограничивающая τ^*; n^α — внешняя нормаль к σ; c — скорость света.

1. Рассмотрим одномерные движения, когда все искомые функции зависят только от одной пространственной координаты r и времени t, а в дополнительные условия, специфицирующие движение, входят всего две постоянные a и b с независимыми размерностями

$$[a] = ML^k T^s, \quad [b] = LT^{-1}, \qquad (1,1)$$

причем внутренняя энергия

$$\varepsilon = \rho c^2 E\left(\frac{\rho c^2}{p}\right), \qquad (1,2)$$

где E — безразмерная функция. Такие движения будут автомодельными. Применяя общую теорию (2), мы укажем, в полной аналогии с классическим случаем, некоторые алгебраические интегралы дифференциальных уравнений, эквивалентных уравнениям (0,2) — (0,4).

* В работе (1) в формуле (2,1) допущена ошибка: вместо $\partial / \partial t$ следует читать субстанциональную производную d / dt.

Положим, в соответствии с общей теорией,

$$\rho = ab^s r^{-k-s-3} R(\lambda), \quad p = ab^{s+2} r^{-k-s-3} P(\lambda). \tag{1,3}$$

$$v = bV(\lambda), \quad \lambda = \frac{r}{bt}, \quad \frac{b}{c} = \beta,$$

где R, P, V — безразмерные функции. Мы будем в дальнейшем опираться на тождество

$$\frac{d}{dt}\int_{r_1(t)}^{r_2(t)} F\sigma_\nu r^{\nu-1}\,dr = \frac{d}{dt}\int_{r_1=r_1^*(t)}^{r_2=r_2^*(t)} F\sigma_\nu r^{\nu-1}\,dr + \left[F\sigma_\nu r^{\nu-1}\left(\frac{dr}{dt}-v\right)\right]_{r_1(t)}^{r_2(t)}, \tag{1,4}$$

справедливое для любой функции $F(t, r)$, где

$$r_{1,2} = \lambda_{1,2} bt, \quad \lambda_{1,2} = \text{const}_{1,2}, \tag{1,5}$$

а $r = r_{1,2}^*(t)$ — закон движения поверхности, состоящей из одних и тех же частиц и совпадающей в рассматриваемый момент времени с (1,5); $\sigma_\nu = 2(\nu-1)\pi + \delta_{\nu 1}$; случай $\nu = 3$ соответствует сферической симметрии, $\nu = 2$ осевой и $\nu = 1$ плоской.

2. Интеграл масс. Введем в рассмотрение массу

$$\mathcal{M} = \int_0^r \frac{\rho\sigma_\nu r^{\nu-1}\,dr}{\sqrt{1-v^2/c^2}}, \tag{2,1}$$

заключенную в объеме сферы радиуса r лабораторной системе координат. Полагая

$$\mathcal{M} = a(b\lambda t)^{\nu-k-3} t^{-s} M(\lambda), \tag{2,2}$$

где $M(\lambda)$ — безразмерная функция, и пользуясь уравнениями (0,2), (1,3) и (1,4), найдем интеграл

$$\lambda^{\nu-k-3}\left[(\nu-k-3-s)M - \frac{\sigma_\nu R(V-\lambda)}{\sqrt{1-\beta^2V^2}}\right] = \text{const}. \tag{2,3}$$

Интеграл энергии. Для случая $\nu-k-s-3=0$, используя уравнение (0,3), а также (1,2)—(1,4), получим интеграл

$$\lambda^{-1}\left\{\left[\left(\frac{R}{\beta^2}E\left(\frac{R}{\beta^2 P}\right)+P\right)\Big/(1-\beta^2V^2)-P\right](\lambda-V)-PV\right\} = \text{const}. \tag{2,4}$$

Интеграл адиабатичности. В дифференциальной форме уравнение энергии с помощью уравнения неразрывности и с учетом второго начала термодинамики может быть приведено к виду

$$\frac{d\Phi(S)}{dt} = 0, \tag{2,5}$$

где $\Phi(S)$ — произвольная функция от удельной энтропии S. Если $\Phi(S)$ имеет размерность

$$[\Phi] = M^\omega L^\mu T^\varkappa, \tag{2,6}$$

а $\nu-k-3-s\neq 0$, то имеет место интеграл

$$\Phi(S) = \mathcal{M}^\omega\left(\frac{ab^s}{\mathcal{M}}\right)^{\frac{\mu-\omega(\nu-3)}{k+s+3-\nu}}\left(\frac{ab^{-k-3+\nu}}{\mathcal{M}}\right)^{\frac{\varkappa}{k+s+3-\nu}}\cdot\text{const}. \tag{2,7}$$

В случае, когда калорическое уравнение состояния среды имеет вид

$$\varepsilon = \rho c^2 + \frac{p}{\gamma-1}, \tag{2,8}$$

где γ — отношение специфических теплоемкостей, $\Phi(S)$ можно считать равной p/ρ^γ. Тогда (2,7) в безразмерной форме запишется в виде

$$P/R^\gamma = \lambda^{\frac{(1-\gamma)(k+s+3)s}{k+s+3-\nu}} M^{\frac{(1-\gamma)(k+s+3)}{k+s+3-\nu}} \cdot \text{const.} \qquad (2,7')$$

Уравнения (2,3) и (2,7′) совместно дают одно конечное алгебраическое соотношение между P, R, V, λ, позволяющее исключить из уравнений движения одну из искомых функций.

Если $\nu - k - 3 - s = 0$, то (2,7) не имеет места, а из (2,3) получаем

$$\frac{\lambda^s \sigma_\nu R (V-\lambda)}{\sqrt{1-\beta^2 V^2}} = \text{const.} \qquad (2,9)$$

Интеграл импульса. Для движений с плоской симметрией при $\nu - k - 3 - s = 0$ аналогично найдем интеграл

$$\lambda^{-1}\left\{\left[\frac{R}{\beta^2} E\left(\frac{R}{\beta^2 P}\right) + P\right] V(\lambda - V)/(1-\beta^2 V^2) - P\right\} = \text{const.} \qquad (2,10)$$

Заметим, что в качестве a можно взять постоянную ab^α, где α любое. Такое изменение размерности одной определяющей константы окажет влияние на вид функций $P(\lambda)$, $R(\lambda)$. В частности, можно положить $P_1 = \lambda P$, $R_1 = \lambda R$. Тогда в интегралах энергии и импульса (как в [2]) множитель λ^{-1} слева пропадает.

Выпишем, наконец, безразмерные дифференциальные уравнения, интегралы которых мы указали, возникающие из $\partial \rho u^k / \partial x^k = 0$, $\partial T^{ik} / \partial x^k = 0$, где T^{ik} дается формулой (0,1), после замены искомых функций согласно (1,3). Таковыми являются уравнения:

уравнение неразрывности

$$\lambda(V-\lambda)\frac{d}{d\lambda}\ln\left(\frac{R}{\theta}\right) + \lambda\frac{dV}{d\lambda} + (\nu - k - s - 4)V = 0;$$

уравнение адиабатичности

$$\lambda(V-\lambda)\frac{d}{d\lambda}\left(\frac{P}{R^\gamma}\right) + (\gamma - 1)(k+s+3)\frac{VP}{R^\gamma} = 0;$$

уравнение импульса

$$\lambda(V-\lambda)\frac{d}{d\lambda}\left\{\left(1 + \frac{\gamma\beta^2 P}{(\gamma-1)R}\right)V/\theta\right\} - (k+s+3)\theta P/R + \frac{\lambda\theta}{R}\frac{dP}{d\lambda} = 0.$$

Здесь $\theta = \sqrt{1-\beta^2 V^2}$, а калорическое уравнение состояния вещества взято в форме (2,8). Отметим, что при $\beta \to 0$ все соотношения переходят в соответствующие соотношения классической теории [2].

В плоском случае при $\nu - k - s - 3 = 0$ мы получаем решение в конечном виде; в сферическом и цилиндрическом случаях при помощи полученных интегралов задача сводится к исследованию одного обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка. Если при этом в (2,3) const $= 0$, то $R = 0$. Положив $\varepsilon = 3p$, мы получим тот же результат для движения вырожденного газа. При $\nu - k - s - 3 \neq 0$ мы остаемся в рамках проблемы второго порядка.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
31 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Скрипкин, ДАН, 123, № 5 (1958). [2] Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Я. ПОВЗНЕР и И. В. СУХАРЕВСКИЙ

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ВТОРОГО РОДА ДЛЯ ЗАДАЧ ДИФРАКЦИИ НА БЕСКОНЕЧНО ТОНКОМ ЭКРАНЕ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 III 1959)

В ряде вопросов теории дифракции электромагнитных волн на бесконечно тонком идеально проводящем экране представляет интерес приведение дифракционной краевой задачи к интегральным уравнениям. В частности, у авторов возникла необходимость построения интегральных уравнений второго рода, эквивалентных этой краевой задаче, в связи с приложением результатов работы ([1]) к нахождению асимптотики коротких волн, рассеянных экраном. Непосредственное применение обычного метода потенциалов к задаче о дифракции на экране дает лишь интегро-дифференциальное уравнение первого рода, которое нужно рассматривать совместно с «контурными» условиями (4).

Цель настоящей заметки составляет приведение краевой задачи дифракции на бесконечно тонком экране к эквивалентным регулярным интегральным уравнениям второго рода (насколько нам известно, построение таких уравнений еще не было проведено).

1. Будем рассматривать дифракцию электромагнитной волны на идеально проводящем экране, который представляет собой двустороннюю поверхность S, ограниченную простым контуром L, причем S и L достаточно гладкие *. Кроме того, чтобы упростить изложение, поверхность S будем считать бесконечной **.

Представив полное поле в виде

$$\mathbf{E}_{\text{полн}} = \mathbf{E}(x) + \mathbf{E}_0(x); \quad \mathbf{H}_{\text{полн}} = \mathbf{H}(x) + \mathbf{H}_0(x),$$

где $(\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0)$ — первичное поле; x — вектор $\{x_1, x_2, x_3\}$, приходим к краевой задаче;

$$\operatorname{rot}\mathbf{E}(x) = ik\mathbf{H}(x); \quad \operatorname{rot}\mathbf{H}(x) = -ik\mathbf{E}(x) \quad (x \notin S + L); \tag{1}$$

$$\mathbf{n}(x) \times \mathbf{E}^+(x) = \mathbf{n}(x) \times \mathbf{E}^-(x) = -\mathbf{n}(x) \times \mathbf{E}_0(x) \quad (x \in S), \tag{2}$$

где $\mathbf{n}(x) = \mathbf{n}^+(x)$ — орт нормали к S; символы вида $\mathbf{A}^+$, $\mathbf{A}^-$ означают граничные значения какого-либо вектора $\mathbf{A}$ на двух сторонах поверхности.

Кроме того, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ должны удовлетворять условию излучения и «контурным условиям», дающим оценки этих векторов вблизи L: если l, ρ, φ — координаты, аналогичные тороидальным (l — дуговая координата по L; ρ, φ — полярные координаты в нормальной к L плоскости), то при $\rho \to 0$

$$\rho|\mathbf{E}| \to 0; \quad \rho|\mathbf{H}| \to 0 \tag{3}$$

равномерно относительно l и φ ([2]).

---

* Достаточно, чтобы S и L были трижды непрерывно дифференцируемы.

** Интегральные уравнения, получаемые методом данной заметки, имеют один и тот же вид как в случае конечного, так и бесконечного экрана. Но если S бесконечна, вывод и исследование уравнений требуют учета свойств поверхности на бесконечности.

Контурное условие (3) обеспечивает существование интеграла $\int (|\mathbf{E}|^2 + |\mathbf{H}|^2)\, dV$ в окрестности линии L и единственность решений краевой задачи. Можно показать также ([2],[3]), что условие (3) влечет за собой более точные оценки: $|\mathbf{E}| = O(\rho^{-1/2})$; $|\mathbf{H}| = O(\rho^{-1/2})$, причем

$$E_l = -E_{0l} + O(\rho^{1/2}); \quad H_l = O(\rho^{1/2}). \tag{4}$$

Далее, решение рассматриваемой краевой задачи (если оно существует) допускает представление по формулам Грина, соответствующим уравнению $\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{F} = k^2\mathbf{F}$ ($\mathbf{F} = \mathbf{E}$; $\mathbf{H}$). Из этих формул, приняв во внимание непрерывность тангенциальных составляющих вектора $\mathbf{E}$ при переходе через S, легко вывести, что

$$4\pi \mathbf{E}(x) = \frac{1}{ik}\int_S [(\mathbf{v}(\xi) \times \vec{\nabla}_\xi) \times \vec{\nabla}_\xi f(x, \xi)]\, dS_\xi, \tag{5}$$

$$4\pi \mathbf{H}(x) = -\int_S [\mathbf{v}(\xi) \times \vec{\nabla}_\xi f(x, \xi)]\, dS_\xi, \tag{6}$$

где $\mathbf{v} = (\mathbf{n} \times \mathbf{H}^+) - (\mathbf{n} \times \mathbf{H}^-)$; $f(x, \xi) = \dfrac{e^{ik|x-\xi|}}{|x-\xi|}$ $(x \notin S + L)$. Положим $\vec{\Gamma} = 4\pi\, \mathbf{n} \times \mathbf{E}_{\text{полн}}$. Из (4) следует, что нормальные к L составляющие вектора $\mathbf{v}$ и $\vec{\Gamma}$ непрерывны в окрестности линии L и равны нулю на L. Использовав этот факт, из (2) и (5) получаем уравнение

$$\frac{1}{ik}(\mathbf{n} \times \mathbf{D})\int_S f(x, \xi)\,(\mathbf{D}_\xi \cdot \mathbf{v}(\xi))\, dS_\xi - ik\int_S f(x, \xi)\,[\mathbf{n} \times \mathbf{v}(\xi)]\, dS_\xi +$$

$$+ 4\pi\, \mathbf{n} \times \mathbf{E}_0(x) = \vec{\Gamma}(x) = 0 \quad (x \in S), \tag{7}$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{n}(x)$; $\mathbf{D} = \vec{\nabla} - \mathbf{n}\dfrac{\partial}{\partial n}$; $\mathbf{D}_\xi = \vec{\nabla}_\xi - \mathbf{n}(\xi)\dfrac{\partial}{\partial n_\xi}$.

Мы получили известное интегро-дифференциальное уравнение первого рода, на котором обычно и останавливаются (см., например, ([4])).

Наша задача состоит в преобразовании уравнения (7) в эквивалентное интегральное уравнение второго рода. С этой целью применяем к обеим частям уравнения (7) оператор.

$$A\vec{\Gamma} = \left[\mathbf{n} \times [\operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{1}{ik}\int_S f(x, \xi)\,\vec{\Gamma}(\xi)\, dS_\xi\right]^+ =$$

$$= \frac{1}{ik}(\mathbf{n} \times [\mathbf{D}])\int_S f(x, \xi)\,(\mathbf{D}_\xi \cdot \vec{\Gamma}(\xi))\, dS_\xi - ik\int_S f(x, \xi)\,(\mathbf{n} \times \vec{\Gamma}(\xi))\, dS_\xi. \tag{8}$$

Обозначив

$$\int_S f(x, y)\, f(y, \xi)\, \mathbf{n}(y)\, dS_y = \mathbf{P}(x, \xi),$$

$$\mathbf{F}_0(x) = -\frac{4\pi}{ik}(\mathbf{n} \times \mathbf{D})\int_S f(x, \xi)\,\{\mathbf{D}_\xi \cdot (\mathbf{n}(\xi) \times \mathbf{E}_0(\xi))\}\, dS_\xi +$$

$$+ 4\pi ik\int_S f(x, \xi)\,[\mathbf{n} \times (\mathbf{n}(\xi) \times \mathbf{E}_0(\xi))]\, dS_\xi,$$

получаем из (7) и (8) уравнение:

$$(\mathbf{n} \times \mathbf{D})\int_S \{\mathbf{v}(\xi)\,[\mathbf{D}_\xi \times \mathbf{P}(x, \xi)]\, dS_\xi -$$

$$-\int_S (\mathbf{D}_\xi \mathbf{v})\,[\mathbf{n} \times (\mathbf{D}_\xi \times \mathbf{P})]\, dS_\xi + k^2\int_S [\mathbf{n} \times (\mathbf{v}(\xi) \times \mathbf{P})]\, dS_\xi = \mathbf{F}_0(x). \tag{9}$$

Нетрудно показать, что $\mathbf{P} = 2\pi\,\mathbf{n}(x)\ln\frac{1}{|x-\xi|} + \mathbf{P}_0(x,\,\xi)$, где $\mathbf{P}_0(x,\xi)$ — непрерывное на S ядро, имеющее касательные производные второго порядка с особенностью порядка $\frac{1}{|x-\xi|}$. Если в первых двух интегралах в левой части (9) заменить $\mathbf{P}$ на $2\pi\,\mathbf{n}\ln\frac{1}{|x-\xi|}$ и обозначить $\int\limits_S 2\pi\,\ln\frac{1}{|x-\xi|}\,\mathbf{v}(\xi)\,dS_\xi = \mathbf{B}(x)$, то сумма указанных интегралов может быть представлена в виде

$$(\mathbf{n}\times\mathbf{D})\cdot\{(\mathbf{n}\times\mathbf{D})\cdot\mathbf{B}\} + \mathbf{D}\cdot(\mathbf{D}\cdot\mathbf{B}) = D^2\mathbf{B} + \mathbf{B}_1,$$

где $\mathbf{B}_1$ — результат воздействия на $\mathbf{B}$ некоторых дифференциальных операторов первого порядка (если экран плоский, то $\mathbf{B}_1 \equiv 0$). Поэтому уравнение (9) после соответствующих преобразований переходит в уравнение Фредгольма

$$-4\pi^2\,\mathbf{v}(x) + \int\limits_S (\mathbf{n}\times\mathbf{D})\{\mathbf{v}(\xi)\cdot(\mathbf{D}_\xi\times\mathbf{P}(x,\xi)\}\,dS_\xi +$$

$$+\int\limits_S (\mathbf{v}(\xi)\cdot\mathbf{D}_\xi)\,[\mathbf{n}\times(\mathbf{D}_\xi\times\mathbf{P}(x,\xi))]\,dS_\xi +$$

$$+k^2\int\limits_S [\mathbf{n}\times(\mathbf{v}(\xi)\times\mathbf{P}(x,\xi))]\,dS_\xi = \mathbf{F}_0(x) \quad (x\in S), \tag{10}$$

матрица-ядро которого имеет особенность порядка не выше $\frac{1}{|x-\xi|}$. В частности, для плоского экрана уравнение (10) принимает вид

$$-4\pi^2\,\mathbf{v}(x) + \int\limits_S \mathbf{v}(\xi)\,(\mathbf{D}_\xi^2 + k^2)\,P(x,\xi)\,dS_\xi -$$

$$-\int\limits_S \{\mathbf{v}(\xi)\cdot(\mathbf{n}\times\mathbf{D}_\xi)\}\,[\mathbf{n}\times(\mathbf{D}_\xi + \mathbf{D})]\,P(x,\xi)\,dS_\xi = \mathbf{F}_0(x),$$

где $P(x,\xi) = \int\limits_S f(x,y)\,f(y,\xi)\,dS_y$.

Можно показать, проанализировав уравнение (10) и свойства оператора A, что если уравнение (10) разрешимо, то любое его решение $\mathbf{v}(x)$ порождает (по формулам (5), (6)) решение краевой задачи, что показывает эквивалентность интегрального уравнения (10) нашей краевой задаче. Попутно отметим, что из единственности решений краевой задачи и теории Фредгольма следует существование решения интегрального уравнения (10), а следовательно и рассматриваемой дифракционной задачи.

2. Аналогичным методом можно рассмотреть и задачи дифракции для скалярного уравнения $\Delta U(x) + k^2U(x) = 0$ $(x\notin S+L)$. Пусть $U_0(x)$ — первичное поле, а полное поле представлено в виде $U_{\text{полн}} = U + U_0$. Вторичное (дифрагированное) поле U должно удовлетворять условию излучения и следующим краевым условиям.

1) При $x\in S$ $U^+(x) = U^-(x) = -U_0(x)$ (задача Дирихле) либо $\left(\frac{\partial U(x)}{\partial n}\right)^+ = \left(\frac{\partial U(x)}{\partial n}\right)^- = -\frac{\partial U_0(x)}{\partial n}$ (задача Неймана).

2) В окрестности линии L $U(x)$ непрерывна и $\rho\,|\operatorname{grad} U| \to 0$ при $\rho\to 0$ равномерно относительно координат l и φ. Ниже приведены результаты рассмотрения этих задач для случая плоского экрана.

Решение задачи Дирихле допускает представление

$$U(x) = -\frac{1}{4\pi}\int_S f(x, \xi)\, v(\xi)\, dS_\xi,$$

в котором v есть решение уравнения:

$$-4\pi^2 v(x) + \int_S v(\xi)\,(-\mathbf{D}\cdot\mathbf{D}_\xi + k^2)\, P(x, \xi)\, dS_\xi =$$

$$= 4\pi k^2 \int_S f(x, \xi)\, U_0(\xi)\, dS_\xi - 4\pi \int_S \mathbf{D} f(x, \xi)\cdot\mathbf{D}_\xi U_0(\xi)\, dS_\xi.$$

Решение же задачи Неймана представимо в виде

$$U(x) = \frac{1}{4\pi}\int_S \frac{\partial f(x, \xi)}{\partial n_\xi}\, w(\xi)\, dS_\xi,$$

где w — решение интегрального уравнения:

$$-4\pi^2 w(x) + \int_S w(\xi)\,(D_\xi^2 + k^2)\, P(x, \xi)\, dS_\xi = -4\pi \int_S f(x, \xi)\, \frac{\partial U_0(\xi)}{\partial n_\xi}\, dS_\xi.$$

Институт радиофизики и электроники
Академии наук УССР

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Я. Повзнер, И. В. Сухаревский, ДАН, **122**, № 6 (1958). [2] J. Meixner, Zs. f. Naturforsch., **3a**, 506 (1948). [3] A. Heins, S. Silver, Proc. Cambr. Phil. Soc., **51**, part I, 149 (1955). [4] A. Maue, Zs. f. Phys., **126**, 601 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИКА

Н. М. ПЛАКИДА

СПЕКТР ЭЛЕМЕНТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ НЕИДЕАЛЬНОГО БОЗЕ-ГАЗА

(*Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 2 IV 1959*)

В работах ([1, 2]) было проведено исследование спектра элементарных возбуждений вырожденного слабо неидеального бозе-газа методом выделения главной части из оператора Гамильтона системы взаимодействующих частиц. Представляет интерес вычислить поправки в спектре возбуждений, обусловленные отброшенными членами, в рамках стационарной теории возмущений, развитой Гугенгольцем ([3]).

В работе ([2]) система взаимодействующих бозе-частиц была описана с помощью «дополнительных переменных» $\rho_{\mathbf{k}}$ — фурье-компонент оператора плотности

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}, \quad \mathbf{k} \neq 0, \tag{1}$$

где N — число частиц в объеме V.

Было показано, что гамильтониан такой системы может быть записан в виде

$$H = H_0 + H_1, \tag{2}$$

где

$$H_0 = \sum_k E(k)\, b_{\mathbf{k}}^{+} b_{\mathbf{k}} \tag{3}$$

основная часть энергии системы;

$$H_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2 \\ k_1+k_2\neq 0}} \frac{\hbar^2}{8m} (\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2) \frac{\lambda_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2}}{\lambda_{\mathbf{k}_1}\lambda_{\mathbf{k}_2}} (b_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2} + b^{+}_{-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2}) \times$$

$$\times [(1+\lambda_{\mathbf{k}_1}^2) b_{-\mathbf{k}_1} + (\lambda_{\mathbf{k}_1}^2 - 1) b_{\mathbf{k}_1}^{+}] [(1+\lambda_{\mathbf{k}_2}^2) b_{-\mathbf{k}_2} + (\lambda_{\mathbf{k}_2}^2 - 1) b_{\mathbf{k}_2}^{+}], \tag{4}$$

вообще говоря, малая часть энергии системы и описывает взаимодействие фононов друг с другом. Здесь $b_{\mathbf{k}}^{+}$ и $b_{\mathbf{k}}$ — бозе-операторы рождения и уничтожения фононов с импульсом $\hbar\mathbf{k}$; они связаны с переменными $\rho_{\mathbf{k}}$ следующим образом:

$$b_{\mathbf{k}}^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{\partial}{\partial q_{\mathbf{k}}} + q_{-\mathbf{k}} \right), \quad b_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial}{\partial q_{-\mathbf{k}}} + q_{\mathbf{k}} \right), \tag{5}$$

где

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sqrt{2}\lambda_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}}; \tag{6}$$

$$\lambda_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{E(k)} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{7}$$

Спектр элементарных возбуждений без учета члена H_1 имеет вид

$$E(k) = \sqrt{\frac{N}{V}\nu(k)\frac{\hbar^2k^2}{m} + \left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)^2}, \qquad (8)$$

где

$$\nu(k) = \int \Phi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{kr}}\, d\mathbf{r}$$

коэффициент Фурье энергии взаимодействия $\Phi(\mathbf{r})$; m — масса частицы.

При слабом взаимодействии между частицами $\lambda_k^2 \to 1$, и оператор H_1 становится малым за исключением члена $(b_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2} + b^+_{-\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2})(1+\lambda^1_{\mathbf{k}_1})b_{-\mathbf{k}_1} \times$ $\times (1+\lambda^2_{\mathbf{k}_2})b_{-\mathbf{k}_2}$.

Однако при рассмотрении возбужденного состояния $b^+_{\mathbf{k}}\Phi_0$ (где Φ_0 — вакуумная волновая функция, т. е. $b_{\mathbf{k}}\Phi_0 = 0$ для $k \neq 0$) находим, что вклад этого члена равен нулю. Следовательно, оператор H_1 можно считать малым и применять теорию возмущения. Вычисляя матричный элемент перехода фонон — фонон под действием оператора H_1, найдем исправленную энергию возбужденного состояния:

$$\varepsilon(k) = E(k) - \langle \Phi_0 b_{\mathbf{k}} | H_1 [H_0 - \varepsilon(k)]^{-1} H_1 | b^+_{\mathbf{k}}\Phi_0\rangle =$$

$$= E(k) - \left(\frac{\hbar^2}{4m}\right)\frac{V}{(2\pi)^3 N}\int d\mathbf{k}_1 \left\{\frac{(\lambda^2_{\mathbf{k}}-1)(\lambda^2_{\mathbf{k}_1}-1)(\mathbf{k}_1\mathbf{k})}{\lambda^2_{\mathbf{k}}[\varepsilon(k_1)+\varepsilon(k_1-k)-\varepsilon(k)]} \times \right.$$

$$\times \left[\left(1 - \frac{\lambda^2_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}}}{\lambda^2_{\mathbf{k}_1}}\right)(\mathbf{k}_1\mathbf{k}) + (\lambda^2_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} - 1)k^2\right] +$$

$$+ \frac{\lambda^2_{\mathbf{k}}}{\lambda^2_{\mathbf{k}_1}\lambda^2_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}}}(\lambda^4_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} - 1)(\lambda^4_{\mathbf{k}} - 1)\frac{(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1-\mathbf{k})^2[\varepsilon(k_1)+\varepsilon(k_1-k)]}{[\varepsilon(k_1)+\varepsilon(k_1-k)]^2 - \varepsilon^2(k)} +$$

$$\left. + \frac{2}{\lambda^2_{\mathbf{k}_1}}(\lambda^4_{\mathbf{k}_1} - 1)(\lambda^2_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} - 1)(\lambda^2_{\mathbf{k}} + 1)\frac{(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1-\mathbf{k})(\mathbf{k}_1\mathbf{k})}{\varepsilon(k_1)+\varepsilon(k_1-k)+\varepsilon(k)}\right\}. \qquad (9)$$

При вычислении матричного элемента использована волновая функция $\Phi_0(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)$, связанная с волновой функцией системы частиц $\varphi_0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N)$ с помощью преобразования

$$\Phi_0(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots) = \exp\left[-\frac{1}{4}\sum_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\right]\varphi_0(\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N). \qquad (10)$$

Таким образом, учет дополнительных условий, выражающих связь переменных $\rho_{\mathbf{k}}$ с координатами частиц $\mathbf{r}_j$, проведен так же как в работе [4].

Решение интегрального уравнения (9) затруднительно, однако, рассматривая поправку при малых импульсах $\hbar\mathbf{k}$, т. е. при $\frac{\hbar^2k^2}{2m} \ll \nu(k)\frac{N}{V}$, можно получить простое выражение для энергии в виде ряда по k. Первый член этого ряда имеет вид:

$$\varepsilon(k) = \hbar k\sqrt{\frac{\nu(0)N}{mV}}\left(1 - \frac{\hbar^4}{32\pi^2m^2\nu(0)}\int_0^\infty \frac{k'^6\nu^2(k')\,dk'}{E^3(k')}\right). \qquad (11)$$

В другом предельном случае больших импульсов спектр имеет вид

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2k^2}{2m} + \frac{N\nu(k)}{V}\left\{1 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\int_0^\infty \frac{k'^4}{E^2(k')}\left[\nu(k') - \frac{2V}{3N}\left(E(k') - \frac{\hbar^2k'^2}{2m}\right)\right]dk'\right\}. \qquad (12)$$

Общий характер спектра не меняется, и учет взаимодействия фононов приводит в первом случае к уменьшению скорости звука, а во-втором — к уменьшению щели в «ротонной» части спектра.

Интересно отметить, что аналогичный учет тройных членов в разложении гамильтониана в обычных переменных по малым амплитудам возбужденных состояний $b_{\mathbf{k}}^{+}$ и $b_{\mathbf{k}}$ ([5]) дает расходящуюся поправку при малых импульсах $\hbar\mathbf{k}$, она ведет себя как $1/k$.

Для оценки величины поправки возможно использовать $\nu(k)$, предложенный в работе ([6]) для He^4 при нулевой температуре. В этом случае поправка для (11) равна 40%. При уменьшении плотности частиц в 8 раз поправка снижается до 5% как в случае (11), так и в случае (12).

В заключение выражаю благодарность Д. Н. Зубареву за руководство данной работой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Боголюбов, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 77 (1947). [2] Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, ЖЭТФ, **28**, 129 (1955). [3] N. M. Hugenholtz, Physica, **23**, 481 (1957). [4] Д. Н. Зубарев, ДАН, **95**, 757 (1954). [5] Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, **18**, 622 (1948). [6] K. A. Brueckner, K. Sawada, Phys. Rev., **106**, № 6, 1128 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОФИЗИКА

В. И. АРАБАДЖИ

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ГРОЗОВЫХ ОСАДКОВ

(*Представлено академиком Д. И. Щербаковым 26 IX 1958*)

Для получения дополнительных сведений о грозовых осадках летом 1958 г. в Минске нами были осуществлены параллельные измерения заряда и радиуса отдельных капель и суммарной плотности тока грозовых осадков. Использованный для этой цели прибор состоит из трех раздельных каналов с выходом на самописцы (рис. 1). Каналы для измерения суммарного заряда осадков (интегратор) и для измерения заряда отдельных капель построены по принципу усилителей постоянного тока с несущей частотой.

Входной каскад канала для измерения заряда отдельных капель выполнен на двух электрометрических лампах типа 1Э1П, включенных на общую нагрузку. Одна из ламп каскада находится в выносном датчике, вторая на основном шасси прибора. При поступлении на сетку лампы выносного датчика заряда капли сетка приобретает некоторый потенциал, который обусловливает разбалансировку каскада пропорционально величине и знаку заряда капли. Для определения знака заряда капли каскад искусственно выводится из равновесия, и на анодной нагрузке при этом появляется некоторое переменное напряжение. При одном знаке заряда капли эта разбалансировка увеличивается, при другом уменьшается. Прирост или уменьшение разбалансировочного напряжения усиливается последующими каскадами и фиксируется самописцем.

Канал для измерения суммарного заряда осадков работает аналогично предыдущему каналу с той лишь разницей, что потенциал на второй сетке электрометрической лампы балансного каскада изменяется не за счет заряда отдельных капель, а за счет тока на входном сопротивлении, который обусловлен суммарным зарядом капель, попадающих на приемную пластину (постоянная времени входной цепи была выбрана достаточно большой для того, чтобы схема не реагировала на заряды отдельных капель).

Канал для измерения размеров капель построен на пяти лампах. Первая лампа 6Н2П служит усилителем напряжения импульсов, получаемых с пьезоэлектрического датчика. Электрические импульсы возникают при ударе капель о пьезокристалл. В дальнейшем эти импульсы усиливаются по напряжению и с выходного трансформатора усилителя мощности, построенного на двух лампах 6П1П, после выпрямления попадают на самописец. Радиус капли определяется по величине отклонения пера самописца.

Приемный сосуд канала для измерения заряда отдельных капель состоит из двух коаксиальных цилиндров с конической насадкой в верхней части (внутренний цилиндр электрически изолирован от внешнего). Высота внешнего цилиндра 12 см, диаметр его приемного отверстия 2 см, диаметр приемного отверстия внутреннего цилиндра 2,4 см. Коническая насадка в верхней части приемного цилиндра позволяет захватывать во внутренний цилиндр капли, падающие вертикально и под углом к вертикали вплоть до 60°. Приемником зарядов капель является внутренний цилиндр. Во внутреннем же цилиндре находится пьезокристалл, с помощью которого определяются размеры капель.

Приемный сосуд канала для измерения тока осадков имеет диаметр приемной поверхности 10 см и защищен от непосредственного влияния электрического поля грозовых облаков алюминиевым охранным кольцом высотой 10 см. Для уменьшения разбрызгивания поступающих капель приемная пластина этого канала покрыта латунной сеткой, которая по периферии припаяна к приемной пластине. Возникающие при разбрызгивании капель заряды не учитывались нами вследствие их малости по сравнению с зарядом самих капель.

Канал для измерения заряда отдельных капель градуировался по водяным каплям заданного радиуса, отрывавшимся от капельницы, которая на-

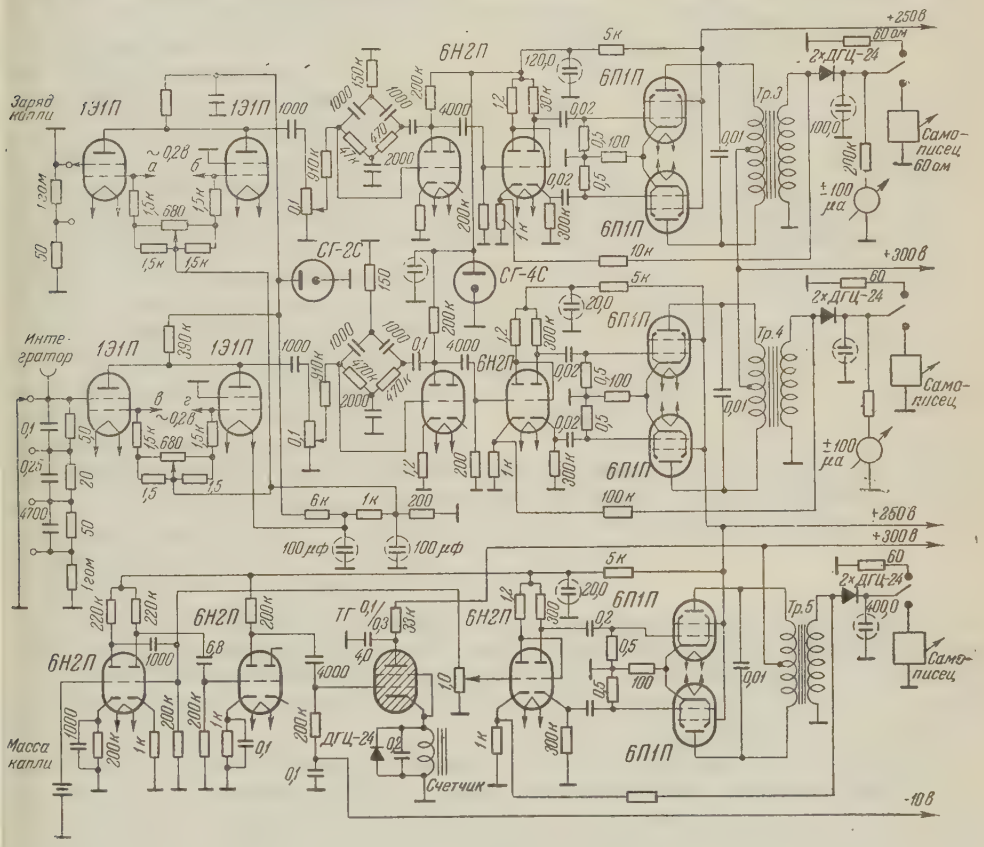


Рис. 1. Прибор для измерения зарядов осадков

ходилась в соединении с источником постоянного напряжения. С помощью дробинок, падающих с определенной высоты на пьезокристаллический датчик, производилась градуировка канала для определения радиуса отдельных капель. При этом фиксировалось показание самописца, соответствующее падению дробинки определенной массы с заданной высоты, и определялась поступающая на пьезокристаллик энергия. Из лабораторных опытов было установлено, что после разгона свободно падающих капель до определенной скорости в дальнейшем их движение совершалось равномерно.

В предположении установившегося равномерного движения капель дождя при их приближении к земной поверхности для зависимости энергии капель E от радиуса r будем иметь

$$E = \frac{8}{243} \frac{\pi \rho^3 g^2}{\eta^2} r^7,$$

где ρ — плотность вещества капли, g — ускорение силы тяжести, η — коэффициент вязкости воздуха. По этой формуле и определялись размеры капель.

Сравнение описанного метода определения размеров капель с методом отпечатков на фильтровальной бумаге показало вполне удовлетворительное их согласие. Градуировка канала для измерения тока осадков осуществлялась подачей контрольного напряжения на входное сопротивление канала. Описанный нами прибор позволял фиксировать радиус капель в области от 0,47 до 0,63 мм и заряд обоих знаков в диапазоне от $2 \cdot 10^{-3}$ до $3{,}9 \cdot 10^{-2}$ CGSE. Ток осадков мог измеряться в границах $\pm 3 \cdot 10^{-12}$ а/см². Ошибка в измерении заряда и радиуса капель не превышала 2%, в измерении тока осадков доходила до 7%. На рис. 2 приведен образец записи прибора *.

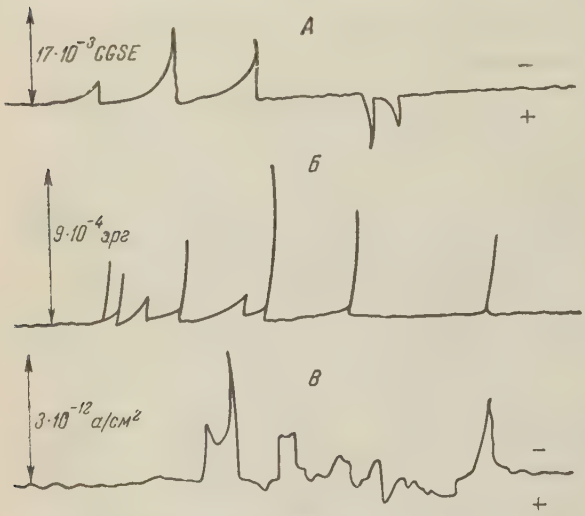


Рис. 2. Образец синхронной записи характеристик грозового дождя (движение ленты самописца вправо). *А* — заряд капель, *Б* — энергия капель, *В* — ток осадков

Всего за лето 1958 г. нами было зарегистрировано 10 гроз, из которых 6 имели длительность более 30 мин. Бóльшая часть зарегистрированных гроз характеризовалась высокой интенсивностью осадков (в верхнем пределе до 3,1 мм/мин), у 2 кратковременных гроз интенсивность осадков имела величину 0,5 мм/мин.

Ток осадков при грозах в основном был отрицателен, хотя в начале и в конце грозы он обычно имел небольшую положительную величину. При прохождении над местом наблюдения центра грозы ток осадков часто менял величину и знак, оставаясь преимущественно отрицательным. При этом кратковременные броски тока в область отрицательных значений достигали величины $-3 \cdot 10^{-12}$ а/см².

Средняя частота попадания капель в приемный сосуд канала для измерения заряда отдельных капель менялась при грозах различной интенсивности от 6,9 до 1 в минуту, максимальная же частота достигала 1,7 в секунду. Частота перемен знака заряда не превосходила 0,8 в секунду.

За период измерения в приемный сосуд канала для измерения заряда отдельных капель поступило 448 положительных капель и 534 отрицательных. В одной из кратковременных гроз положительно заряженных капель не было зарегистрировано. Из 10 гроз в 6 число отрицательно заряженных капель превышало число заряженных положительно. Для отрицательно заряженных капель средний заряд на каплю составлял —0,02 CGSE, для положительных +0,013 CGSE. Поступивший в приемный сосуд канал для измерения заряда отдельных капель за весь период измерений нескомпенсированный отрицательный заряд был равен $-1988 \cdot 10^{-3}$ CGSE, положительный $+971 \cdot 10^{-3}$ CGSE. Цифры эти были получены следующим образом. Величины принесенных каплями зарядов были разбиты на группы. Для каждой группы зарядов данного знака определялся итоговый заряд, итоговые заряды противоположных знаков в каждой группе вычитались и результаты вычитания суммировались раздельно в зависимости от знака заряда. Таким образом удалось выяснить, что отрицательный заряд в исследо-

* Конструкция прибора по нашему заданию была разработана инженером И. М. Капланом.

ванных нами грозовых осадках превышал соответствующий положительный заряд примерно в 2 раза. Это превосходит цифру, полученную Чальмерсом ([3]).

Рис. 3 дает типичное распределение заряда по каплям для сильной грозы, в Минске 22 VI 1958 г. Здесь обращает на себя внимание то обстоятельство, что наибольшее число капель имеет заряд, лежащий в области от $+2\cdot10^{-3}$ до $+10\cdot10^{-3}$ CGSE и от $-2\cdot10^{-3}$ до $-10\cdot10^{-3}$ CGSE. Кроме того, для грозовых дождей весьма характерно наличие капель с большим отрицательным зарядом, нарушающее симметрию в распределении по каплям положительного и отрицательного зарядов.

Для 100 капель помимо заряда был определен их радиус. При этом в диапазоне радиусов от 0,47 до 0,63 мм максимальный заряд на каплю изменялся в пределах от $2{,}2\cdot10^{-2}$ до $3{,}9\cdot10^{-2}$ CGSE, что примерно соответствует полю на поверхности капли порядка 0,1 CGSE. Больший максимальный заряд соответствовал каплям большего размера, однако с помощью пьезоэлектрического датчика нами было зарегистрировано немало капель, имевших значительную массу, но или не имевших заряда, или имевших заряд, лежавший за пределами чувствительности прибора.

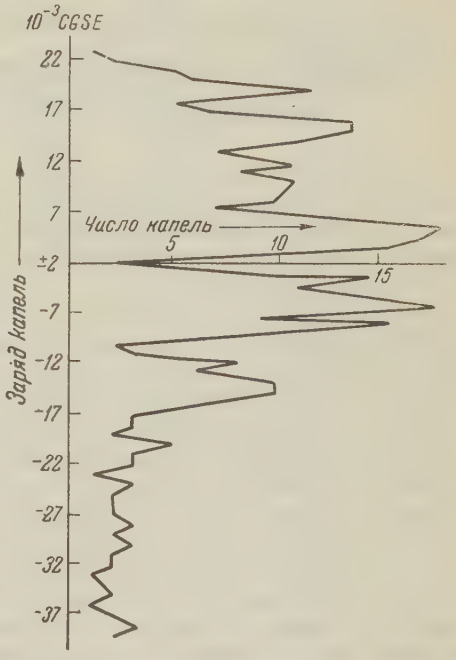


Рис. 3. Пример распределения заряда по каплям в грозовом дожде 22 VI 1958 в Минске

Из наших измерений следует, что при сильных грозах к земной поверхности с осадками поступает более значительный отрицательный заряд, чем принималось до сих пор. Распределение заряда по каплям в грозовых осадках асимметрично за счет наличия на части капель больших отрицательных зарядов, что не имеет аналога для капель, заряженных положительно ([4,5]). Заряды капель грозовых осадков у земной поверхности имеют несколько меньшую величину, чем наблюдавшиеся Ганном ([1,2]) в грозовых облаках, что объясняется нейтрализацией части заряда капель при их падении к земной поверхности. В остальном наши измерения подтверждают соответствующие измерения Ганна с самолета ([1,2]) и наземные наблюдения Чальмерса ([3]).

Поступило
24 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Gunn, J. Geophys. Res., **54**, № 1 (1949). [2] R. Gunn, J. Geophys. Res., **55**, № 2 (1950). [3] J. Chalmers, W. Hutchinson, J. Roy Met. Soc., 77, № 331 (1957). [4] Е. К. Федоров, ДАН, 78, № 6 (1951). [5] Н. В. Красногорская, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 7 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. А. КРОТОВА, Л. П. МОРОЗОВА и Г. А. СОКОЛИНА

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

(*Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 III 1959*)

Адгезию двух твердых поверхностей можно определять механическим путем по удельному отрывающему усилию или по работе отрыва. На практике в обычных условиях эксперимента определять адгезию по отрывающему усилию неудобно, так как отрыв осуществляется не одновременно по всем точкам поверхности.

Исследование адгезиограмм имеет существенное значение для выяснения характера адгезионной связи между полимером и подкладкой ([1–5]). Однако определение работы отрыва с последующим построением адгезиограммы при задаваемой нагрузке и регистрируемом времени отрыва не всегда оказывается удобным, так как опыт показывает, что в некоторых случаях экспериментальные точки на адгезиограмме группируются неравномерно. Метод не дает возможности регистрировать тонкие изменения напряжения в процессе отрыва пленки, обусловливаемые неодинаковой прочностью адгезионной связи пленки с различными участками подкладки.

Более полную характеристику адгезии можно получить с помощью разработанного нами комплексного адгезиометра с задаваемой скоростью (с помощью коробки скоростей) и с регистрацией колебания напряжения при отрыве пленки. Прибор позволяет также определять удельное отрывающее усилие (рис. 1). На стойке *1* находится подвижная часть *2*, соединенная с нижней клеммой *4*, в которую заправлен испытуемый образец. Эту часть можно отводить вниз с помощью червячной передачи *3*; *5* — динамометрическое устройство; *6* — шкала для грубого отсчета длины отрываемой пленки и *7* — лимб с делениями для более точного отсчета: *8* — призмы, на которые опирается пластинка-динамометр *9*; *10* — шкала для отс ета прогиба динамометра. Образец для испытания работы отрыва *14* представляет собою ролик, вращающийся на шарикоподшипнике, от которого отрывается предварительно нанесенная на него пленка полимера *15*. Верхний свободный конец зажат в клемму, соединенную с динамометром.

Пленка наносится на ролик при прохождении его через кювету с раствором полимера, которая затем убирается. При вращении ролика с жидкой пленкой достигается ее равномерное распределение на поверхности подкладки и происходит испарение растворителя.

Для регистрации колебаний напряжения можно применить метод скоростной киносъемки или использовать электрические тензометры сопротивления. Метод скоростной киносъемки несколько громоздок, особенно при отрыве длинной полоски. Удобнее колебания напряжения определять с помощью тензодатчиков. На рис. 2 представлена блок-схема динамометрического устройства. Отрыв с задаваемой скоростью осуществляется с помощью коробки скоростей, снабженной магнитной муфтой (пусковой механизм).

Датчики сопротивления приклеиваются к стальной (не дающей остаточных деформаций) пластинке-динамометру и включаются в мостовую схему установки, состоящей из усилителя типа УДЗ-М и стабилизированного выпрямителя УСВ-2 к нему. После предварительного балансирования моста сигнал подается на шлейфовый осциллограф МПО-2. Так как величина напря-

жения отрыва зависит от скорости процесса и колеблется в значительных пределах, то приходится работать или изменяя диапазон усиления, или же применяя шлейфы различной чувствительности. Кроме того, можно изменять чувствительность динамометра, изменяя расстояние между точкой крепления и точкой приложения силы. Калибровка динамометра производится различными грузами известной величины.

Из полученных данных (усредненной величины напряжения при отрыве) может быть вычислена работа отрыва и определены колебания напряжения в процессе. Работу отрыва можно также определять площадью, ограниченной соответствующей кривой и отрезками ординат на осциллограмме.

При исследовании зависимости работы отрыва A от скорости v с помощью описанного адгезиометра наблюдаются в общем те же закономерности, что и при работе на роликовом адгезиометре АР-1. По новой методике можно наблюдать дополнительно весьма интересные особенности процесса отрыва, а именно закономерные колебания напряжения.

На рис. 3 представлена осциллограмма системы гуттаперча — сталь (*а*) и бензилцеллюлоза — сталь (*б*), снятые при $v = 1{,}7$ см/сек*. Колебания напряжения на осциллограмме не случайны. Они могут быть сопоставлены с ранее наблюдавшимися нами периодическими явлениями электрического разряда при отрыве пленки ([6]) и могут быть отнесены к типу авторелаксационных колебаний, наблюдаемых также при сухом трении ([7]).

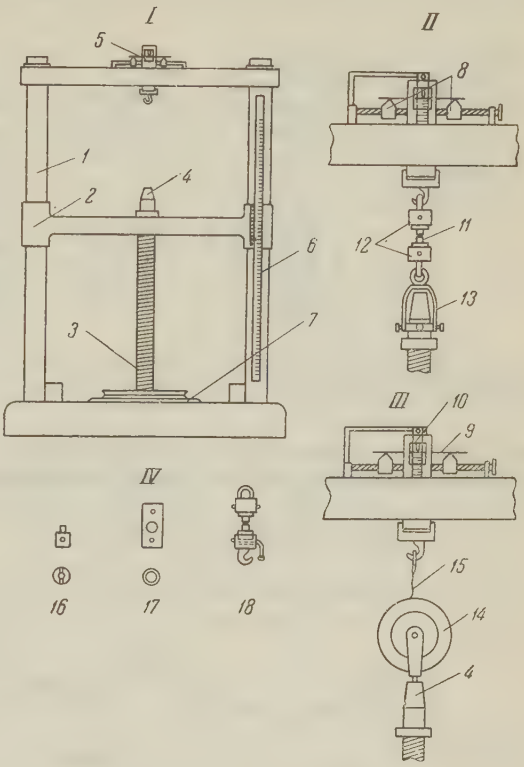


Рис. 1. Адгезиометр с задаваемой скоростью для определения работы отрыва, отрывающего усилия и колебаний напряжения при отрыве. *I* — общий вид, *II* — схема крепления образцов для определения усилия отрыва, *III* — схема крепления образцов для определения работы отрыва, *IV* — вид образцов для определения отрывающего усилия и формы для их приготовления

Характеризовать адгезию по работе отрыва удобно только для полимеров, находящихся в эластичном состоянии, адгезию же хрупкой пленки стеклообразного полимера следует характеризовать по отрывающему усилию. С помощью описанного прибора можно определять не только работу отрыва, но и отрывающее усилие при условии, что процесс длится очень короткое время, в течение которого первоначально наметившаяся трещина не успеет развиться и, кроме того, явления текучести самой пленки полимера будут сказываться очень мало.

Анализ отрыва двух цилиндров в этих условиях производился нами с помощью методов скоростной киносъемки. Образец для определения удельного отрывающего усилия представляет собою два металлических цилиндра с прослойкой полимера между ними толщиною 200—300 μ (рис. 1, *11*, *18*). Раствор

* При использовании более чувствительного шлейфа (осциллограмма бензилцеллюлоза — сталь) ширина линии увеличивается за счет наводок, идущих от генератора усилителя.

полимера наносится на основания обоих цилиндров *16*. После подсушивания в течение 3—5 мин. цилиндры соединяются своими основаниями и вкладываются в специальные формочки *17* с отверстиями для испарения оставшегося растворителя. Если требуется прогрев (например, в случае гутта-перчи), то формочка с образцами помещается в термостат с требуемой температурой. Цилиндры были изготовлены из различных металлов (меди и стали). Поверхность меди рифленая, тогда как поверхность стали полирована. Полимер подобран таким образом, что адгезия его к меди выше, чем к стали (как известно, эту особенность обнаруживают каучукообразные полимеры). Этот способ приготовления образцов имеет целью получить отрыв полимера адгезионного типа в заданном участке. После приготовления образцы закрепляются шпилькой в клеммы *12* и центрируются с помощью устройства *13*.

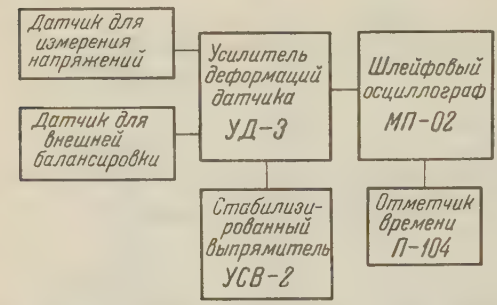


Рис. 2. Блок-схема динамометрической части адгезиометра с задаваемой скоростью отрыва

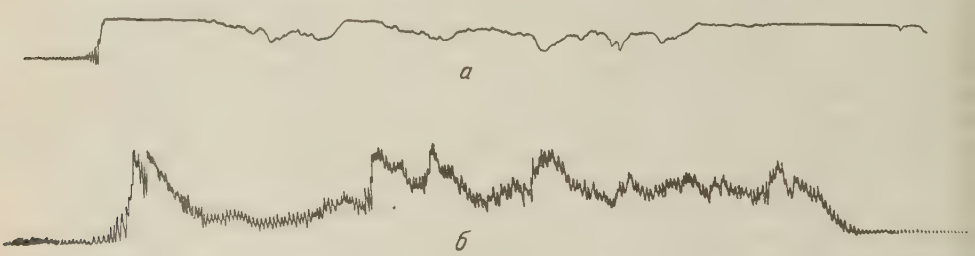


Рис. 3.

Объектами исследования адгезии с помощью новой методики служили гутта-перча и сополимеры бутадиенстирольного каучука

$$\ldots - CH_2 - CH = CH - CH_2 - \underset{\displaystyle \bigcirc}{CH} - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - \ldots$$

с метакриловой кислотой

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{C} - COOH$$

Число карбоксильных групп в цепи изменяется соответственно содержанию метакриловой кислоты в полимере. Опыт показывает, что при быстром отрыве достигается полное отставание пленки полимера от поверхности стали, которая после отрыва представляет собою блестящее зеркальце. Оторванная поверхность полимера является зеркально гладкой.

Регистрация роста напряжений и роста зазоров между отрывающимися поверхностями производится в результате скоростной киносъемки прогиба динамометра и, соответственно, расстояний между основаниями цилиндрических образцов. Съемка производится кинокамерой СКС со скоростью 3000 кадров/сек (стрела прогиба динамометра) и 8000 кадров/сек (зазоры). Отметка времени осуществляется засвечиванием края киноленты неоновой лампочкой с известным периодом. Процесс разъединения цилиндров занимает 1/500 сек., рост напряжения в образце более длителен (десятые доли секунды). Просмотр фильма роста зазоров с соответствующим замедлением (лупа времени) дает картину постепенно увеличивающейся щели между

отрывающимися поверхностями. Результаты анализа полученных данных с помощью кинодешифратора даны на рис. 4.

Из рис. 4 *I* видно, что в течение последних сотых долей секунды перед разрывом напряжение сравнительно мало меняется, затем за $3 \cdot 10^{-4}$ сек. оно падает до нуля.

В начале процесса отрыва расстояние h растет более медленно (рис. 4 *II*), со скоростью, увеличивающейся вплоть до точки a, затем зависимость h от t становится линейной. Средняя величина адгезии гуттаперчи к стали по данным максимального напряжения отрыва равна 500 Г/мм².

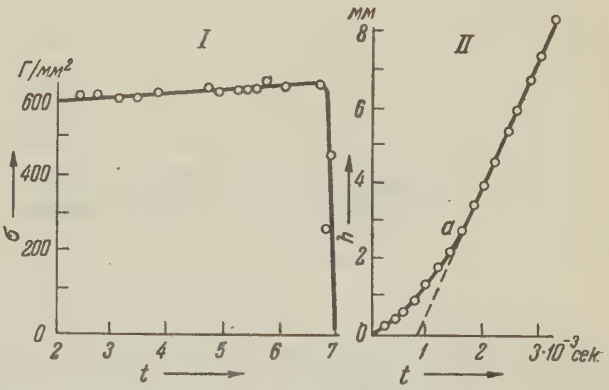


Рис. 4. Исследование роста зазоров h и напряжений σ при отрыве двух цилиндров в функции времени с помощью скоростной киносъемки. *I* — изменение напряжений, *II* — изменение расстояний между основаниями отрывающихся цилиндров в функции времени

С помощью описанной методики было исследовано влияние увеличивающегося числа карбоксильных групп в цепочке сополимера СКС и метакриловой кислоты при повышении содержания последней в сополимере. Получены следующие величины адгезии, характеризуемые по усилию отрыва (P — удельное отрывающее усилие):

Содерж. метакриловой к-ты, %	1,5	5	10	20
P, Г/см²	55,6	83,3	136	166

С увеличением числа СООН-групп отрывающее усилие P растет, что указывает на активность этих групп в отношении адгезии.

Результаты этого исследования позволяют считать, что наряду с работой отрыва характеристикой адгезии может являться и удельное отрывающее усилие. Если отрыв производится достаточно быстро, получение этой характеристики адгезии становится экспериментально осуществимым, так как скорость развития трещин, возникающих в слабых местах, не превышает скорости, с которой разъединяются другие участки контактирующих поверхностей, и процесс отрыва происходит в первом приближении одновременно по всем точкам площади.

В работе принимали участие Ю. М. Кириллова, Н. Е. Голынская и Б. А. Фадеев.

Авторы выражают благодарность Б. В. Дерягину за ценные советы и указания.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949; ДАН, **61**, 849 (1948); Усп. физ. наук, **36**, 387 (1948). [2] В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, **88**, 777 (1953); В. В. Карасев, Н. А. Кротова, ДАН, **99**, 715 (1954). [3] Н. А. Кротова, В. В. Карасев, Ю. М. Кириллова, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. VI, Новые методы физико-химических исследований, Изд. АН СССР, М., 1957. [4] Н. А. Кротова, Ю. М. Кириллова, Тр. III Всесоюзн. конф. по коллоидн. хим., Изд. АН СССР, 1956, стр. 329; Н. А. Кротова, Ю. М. Кириллова, Б. В. Дерягин, ЖФХ, **30**, 1921 (1956). [5] Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, ДАН, **115**, 747 (1957); Колл. журн., **20**, 59 (1958). [6] В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, **89**, 109 (1953). [7] R. Schnurmann, J. Appl. Phys., **13**, 235 (1942); R. Schnurmann, E. Warlow, Proc. Phys. Soc., **54**, 14 (1942).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. САРРАК и Р. И. ЭНТИН

О РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ПРИ ОТДЫХЕ И НИЗКОМ ОТПУСКЕ ЗАКАЛЕННОЙ СТАЛИ

(*Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 30 III 1959*)

Сопротивление разрушению и сопротивление пластической деформации закаленной стали и легированного феррита зависят от времени, прошедшего от момента закалки до начала испытаний. Отдых и низкий отпуск закаленной стали приводят к значительному увеличению истинного сопротивления разрыву, относительного сужения и относительного удлинения. При большой длительности отдыха разрушение среднеуглеродистой стали происходит после значительной пластической деформации. Отдых и низкий отпуск приводят также во многих случаях к более медленному снижению прочности закаленной стали при задержанном разрушении ([1-3]). Эти эффекты можно связывать с протеканием фазовых превращений или с релаксационными процессами.

В настоящей работе для исследования выбраны стали следующего состава (в %): 0,21 C, 1,6 Mn, 1,6 Cr (20ХГ); 0,22 C, 1,96 Si, 2,89 Mn (20С2Г3); 0,21 C, 2,07 Si, 3,02 Mn, 1,85 Cr, 1,83 Ni, 1,57 V (20С2Г3Н2ХФ). Легирование кремнием и ванадием при содержании углерода около 0,2% должно повышать температуру начала распада мартенсита; так, известно, что для стали 20С2Г3Н2ХФ распад мартенсита не начинается до 350—400° ([4]).

Определение изменения предела прочности закаленных с 1100° в воде образцов после отдыха и отпуска производилось на проволочных образцах диаметром 0,7 мм (табл. 1).

Таблица 1

Предел прочности после различных обработок (кГ/мм²)*

Сталь	Закалка	Отдых 1 сутки при 20°	Отпуск 1 час при 100°	Отпуск 1 час при 200°
20ХГ	120	—	160	150
20С2Г3	110—120	150	170	150—160
20С2Г3Н2ХФ	110—120	150—160	170	150—160

* Каждое значение — среднее из результатов испытания не менее чем 5—6 образцов.

Предел прочности образцов стали 20С2Г3, выдержанных после закалки при —196° в течение 30 час., остался таким же, как и после закалки.

Ударная вязкость стали 20С2Г3Н2ХФ, составлявшая после закалки с 1100° в воду 1,5 кгм/см², после отпуска при 200° повысилась до 5 кгм/см² (на образцах Менаже).

Измерение ширины рентгеновской интерференционной линии производилось на ионизационной рентгеновской установке УРС-50 и в железном облу-

нении. Определялась ширина линии (211) α-железа на образцах 3 × 20 × × 25 мм в случае стали 20С2Г3Н2ХФ и на проволочных образцах диаметром 0,7 мм в случае стали 20С2Г3. Полученные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение ширины линии (211) в зависимости от обработки (10^{-3} радиан)*

Сталь	Закалка	Отдых 1 сутки при 20°	Отпуск				
			100°	200°	250°	300°	350°
20С2Г3Н2ХФ	34,9	—	34,4	32,5	32,5	32,5	32,5
20С2Г3	32,1	32,3	31,0	—	—	—	—

* Каждое значение — среднее из 6—8 измерений ширины линий; среднеквадратическая ошибка измерений $\pm 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ радиан.

Отдых не приводит к изменению ширины интерференций. При отпуске на 100 и 200° наблюдается небольшое уменьшение ширины линии, однако неизменность ширины линии при более высокой температуре отпуска и другие данные ([5,6]) позволяют утверждать, что оно не связано с началом распада мартенсита. Размытость линий мартенсита определяется наличием упругой деформации (искажений II рода) в микрообластях ([7]). Некоторое уменьшение ширины линий при отпуске в указанных сталях может быть связано с частичным устранением этих искажений.

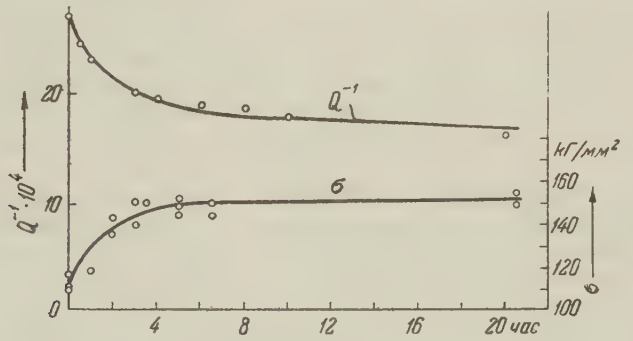


Рис. 1. Кинетика изменения предела прочности σ и внутреннего трения Q^{-1} закаленной стали 20С2Г3 при 20°

Изучение кинетики отдыха закаленной стали 20С2Г3 показало, что прочность возрастает до предельного значения после 5—6 час. выдержки при комнатной температуре, после чего не меняется, причем повышение прочности сопровождается уменьшением внутреннего трения (рис. 1), уровень которого после закалки сильно повышается. Внутреннее трение после 6-часового отдыха достигает почти такого же значения, как у отпущенной при 200° стали. Отпуск при температуре выше 200° уже почти не влияет на уровень внутреннего трения при комнатной температуре.

Повышение внутреннего трения имеет место также после деформации, причем в ходе отдыха внутреннее трение после деформации быстро уменьшается и в случае железа армко ([8]) почти достигает исходного уровня после 10-часового отдыха при комнатной температуре; твердость при этом не меняется. В случае деформированной латуни отдых при комнатной температуре приводит к снижению внутреннего трения почти до уровня недеформированного образца; твердость и модуль упругости достигают исходного значения только после рекристаллизации при 275°, причем после отпуска при 200° твердость даже несколько выше, чем после деформации ([9]).

На тех же сталях изучалось изменение внутреннего трения при отпуске. Внутреннее трение определялось методом свободных крутильных колебаний при частоте ~1 гц на установке, изготовленной по образцу прибора кафедры физики Московского института стали РКФ-МИС ([10]). Измерения производили при нагреве до 200° и далее через каждые 50° с 1-часовой выдержкой при каждой температуре вплоть до 450—500°. Во всех случаях в ходе отпуска наблюдалось уменьшение пика при 200°, смещение его в сторону более высоких температур и уменьшение его ширины вследствие исчезновения части пика со стороны низких температур (рис. 2).

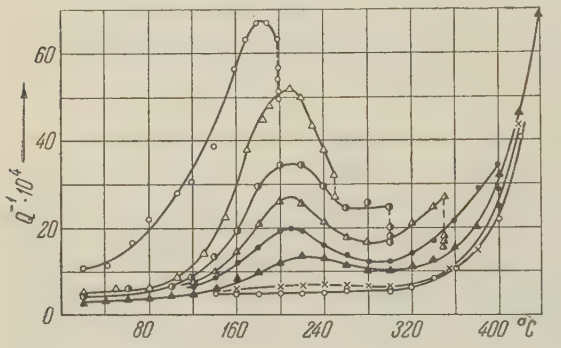


Рис. 2. Изменение пика при 200° в стали 20С2Г3Н2ХФ в результате отпуска при разных температурах

Уменьшение высоты пика при 200° после отпуска при 200° происходит как в стали 20ХГ, распад мартенсита в которой начинается при 250°, так и в стали 20С2Г3Н2ХФ, распада мартенсита в которой не происходит до 350—400°.

Все это свидетельствует, очевидно, о том, что изменение высоты пика при 200° связано не с распадом мартенсита, а с релаксационными процессами.

На сталях 20ХГ и 20С2Г3Н2Ф путем измерения при двух частотах была определена энергия активации процесса, приводящегося к появлению пика при 200°, после закалки и отпуска при 250°. С помощью полученных значений энергии активации были вычислены значения предэкспоненциального множителя τ_0 в уравнении $\tau = \tau_0 e^{H/RT}$, где τ — время релаксации, H — энергия активации.

В обеих сталях после отпуска при 250° определяемая по сдвигу пика при 200° энергия активации уменьшается, а τ_0 резко увеличивается. Так, в стали 20ХГ энергия активации в результате отпуска уменьшается с 48 до 28 ккал/моль, а в стали 20С2Г3Н2Ф—с 40 до 21 ккал/моль.

Процессы пластической деформации и разрушения металлов в дислокационной теории связываются с образованием скоплений дислокаций на плоскостях скольжения перед границами зерен или другими препятствиями ([11]). Линейные дислокации создают вокруг себя сжатые и растянутые области; если некоторое число таких дислокаций располагается таким образом, что их поля напряжений усиливают друг друга, то возникают значительные локальные концентрации напряжений. Величина локальной концентрации напряжений пропорциональна длине скопления дислокаций ([11]). Образование таких скоплений дислокаций вполне возможно в результате пластической деформации или мартенситного превращения. При последующем приложении нагрузки эти скопления дислокаций (пики напряжений) могут служить зародышами трещин разрушения.

С движением дислокаций, образующих такое скопление, можно, очевидно, связать повышенное рассеяние энергии при циклических колебаниях деформированного или закаленного металла. «Рассасывание» скоплений дислокаций при отдыхе закаленной стали приводит к уменьшению внутреннего трения и к повышению прочности.

После деформации или мартенситного превращения в металле образуются различные по длине скопления дислокаций, причем время релаксации τ очевидно, зависит от числа дислокаций, входящих в скопление.

Причиной пониженной прочности стали после закалки является, по-видимому, присутствие больших скоплений дислокаций; так как «рассасывание» этих скоплений приводит к уменьшению уровня внутреннего трения

при комнатной температуре, почти не влияя на высоту пика при 200°, то можно предположить, что большие скопления дислокаций являются весьма подвижными и связаны с малым временем релаксации.

На кривой внутреннего трения деформированной или закаленной стали имеется пик, расположенный при частоте ~ 1 гц в районе 200°. Природа этого пика в деформированном α-железе исследована Кестером ([12]), который считает, что в интервале температур 120—280° скорость диффузии атомов внедрения такова, что становится возможным перемещение дислокаций вместе с блокирующими их атомами внедрения, причем на передвижение «облаков» из атомов внедрения около дислокаций расходуется дополнительная энергия.

Пик при 200° в деформированном α-железе наблюдается только в присутствии атомов углерода или азота; высота пика при содержании углерода 0,003% и выше зависит только от степени деформации, т. е. от количества дислокаций. Уменьшение высоты пика при 200° при отпуске объясняется, очевидно, «рассасыванием» скоплений дислокаций. Сдвиг пика в сторону высоких температур связан с увеличением τ_0. Это, очевидно, объясняется исчезновением в результате отпуска наиболее крупных и подвижных скоплений дислокаций; этим же, возможно, объясняется и сужение пика.

С исчезновением наиболее крупных скоплений дислокаций можно связать, очевидно, и снижение энергии активации после отпуска, так как с уменьшением средней величины скопления дислокаций уменьшается и средняя величина «облака» атомов внедрения около скопления дислокаций.

Таким образом, при отдыхе и низком отпуске закаленной стали протекают релаксационные процессы, о чем свидетельствует уменьшение внутреннего трения. Следствием этих релаксационных процессов является повышение прочности.

Институт металлофизики
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
21 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. С. Шураков, Сборн. Металловедение, Л., 1957, стр. 100. [2] А. Л. Немцинский, там же, стр. 42. [3] Л. С. Мороз, Т. Э. Мингин, ЖТФ, **21**, 12, 1512 (1951). [4] Л. И. Коган, Р. И. Энтин, Проблемы металловед. и физ. металлов, № 5, 161 (1958). [5] Г. В. Курдюмов, П. Л. Грузин, Р. И. Энтин, Металлург, № 8 (1940). [6] Э. З. Каминский, Д. Кацнельсон, ЖТФ, **15**, 3, 182 (1945). [7] Г. В. Курдюмов, Проблемы металловед. и физ. металлов, № 4, 205 (1955). [8] W. Köster, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen, **14**, 6, 271 (1940/41). [9] W. Köster, W. Rosenthal, Zs. Metallkunde, **30**, 345 (1938). [10] В. С. Постников, О. В. Пигузов, Прибор типа РКФ-МИС, Изд. Инст. техн.-эконом. информации АН СССР, ПС-55-448, 1955. [11] A. N. Stroh, Adv. in Phys., **6**, 24, 418 (1956). [12] W. Köster, L. Bangert, R. Hahn, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen, **25**, 11/12, 569 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. А. ТЫЛКИНА, Р. В. КИРИЛЕНКО и Е. М. САВИЦКИЙ

ДИАГРАММА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАФНИЯ

(*Представлено академиком И. П. Бардиным 26 III 1959*)

Гафний — рассеянный элемент, является спутником циркония и встречается почти во всех цирконийсодержащих минералах. До сих пор вследствие трудности отделения циркония от гафния, последний в чистом виде почти не производился. В последнее время для атомной промышленности возникла необходимость получения чистого циркония, свободного от гафния. Это и привело к производству гафния как самостоятельного элемента, получаемого в качестве побочного продукта. Гафний обладает рядом свойств, позволяющих использовать его в современной технике: высокие температуры плавления и кипения, большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, высокая эмиссионная способность, пластичность, коррозионная устойчивость, высокие каталитические свойства и т. д. Гафний может найти широкое применение в атомной технике, в электро-, радио- и рентгенотехнике, в производстве специальных сталей и сплавов, в производстве стекла и керамических изделий, в качестве катализатора и др. ([1]).

Целью данной работы являлось определение некоторых свойств и исследование процессов деформации и рекристаллизации гафния. Этот вопрос в литературе освещался лишь в работах ([2-4]).

Методами металлографического и рентгеновского анализов и измерением твердости нами впервые построена диаграмма рекристаллизации гафния после холодной деформации прокаткой (рис. 1).

Исходными материалами являлись прутки йодидного гафния, обладавшие крупнокристаллической структурой и следующими свойствами: предел прочности при растяжении —25,7 кГ/мм^2, удлинение — 10%, твердость по R_A — 34, удельное электросопротивление — 31,06 мком·см, модуль упругости — 14 180 кГ/мм^2.

Гафний — диморфный металл. Его низкотемпературная гексагональная α-модификация переходит в высокотемпературную β-модификацию, обладающую кубической объемноцентрированной решеткой. Наиболее вероятной температурой полиморфного перехода гафния можно считать 1310° ([5]), однако ее нельзя считать точно установленной.

С целью уничтожения крупнокристаллической структуры (рис. 2*а*) прутки йодидного гафния были прокатаны вхолодную с обжатием 60% и отжигались при температуре 900°. После этой обработки прутки обладали мелкозернистой, полностью рекристаллизованной структурой с диаметром зерна примерно 10—12 μ и являлись исходным материалом для проведения всей работы (рис. 2*б*). Деформация гафния осуществлялась путем холодной прокатки с 8 степенями обжатия от 5 до 60%, что являлось максимально допустимой степенью деформации для гафния, исследуемого в работе. Образцы от каждой степени деформации отжигались в вакууме при температурах 750, 850, 1000, 1150, 1280, 1350 и 1550°.

Температура начала рекристаллизации гафния понижается по мере увеличения степени деформации от 1000° при 10% деформации до 850° при 20% деформации и до 750° при 40 и более процентах деформации (на диаграм

К статье М. А. Тылкиной, Р. В. Кириленко и Е. М. Савицкого, стр. 310

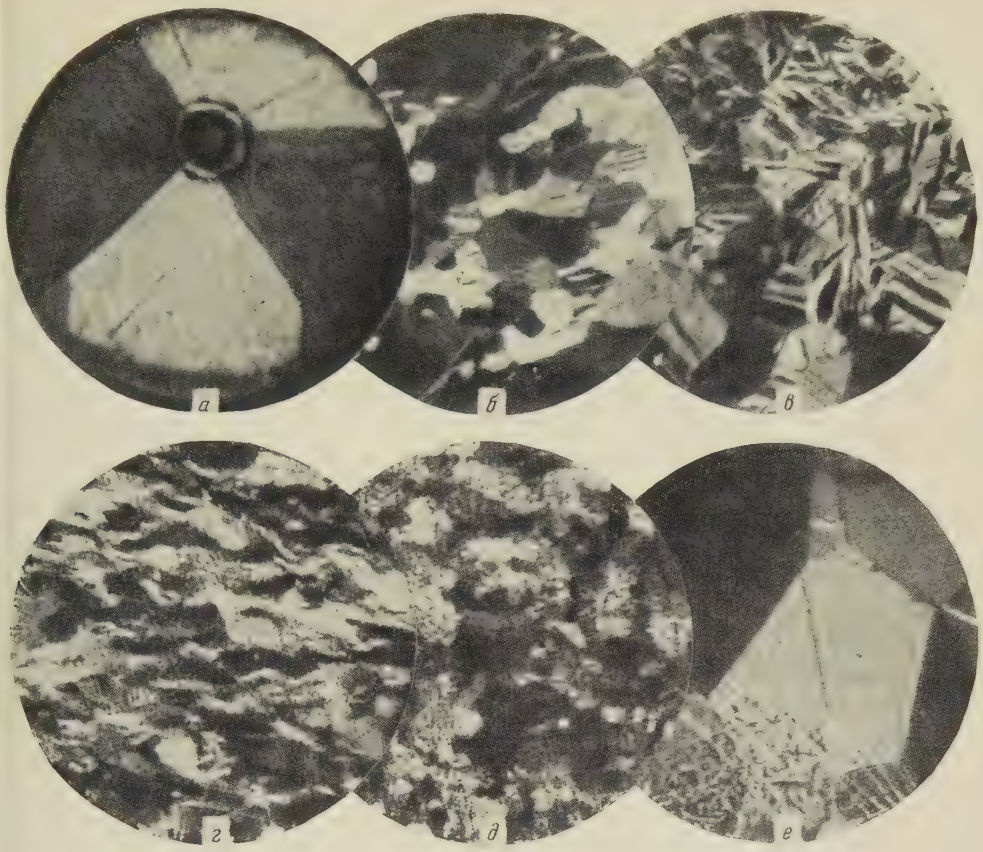


Рис. 2. Микроструктуры гафния (фото в поляризованном свете): *а* — йодидный гафний, осажденный на вольфрамовой нити; *б* — йодидный гафний, деформация 60%, отжиг 900° (исходный α-Hf); *в* — деформация 7,5%. Двойники деформации; *г* — деформация 60%; *д* — деформация 50%, отжиг 1000°, α-модификация; *е* — деформация 50%, отжиг, 1380°, β-модификация: *а* — 30 ×, остальные микрофото — 150 ×

К статье Л. А. Фейгина, стр. 313

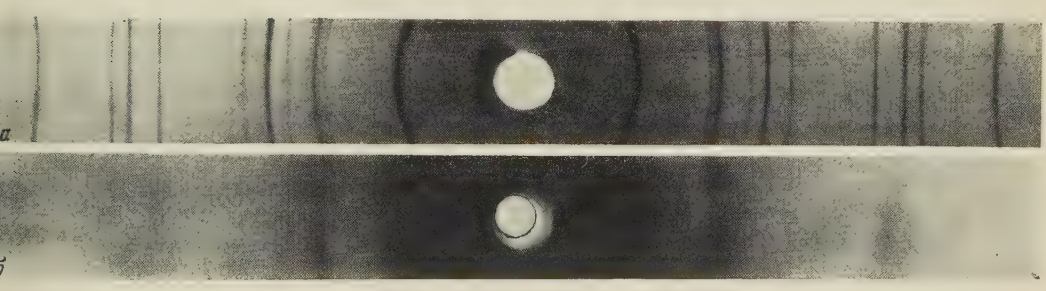


Рис. 1. Рентгенограммы исходного графита (*а*) и графита, измельченного в течение 2 час. в планетарной мельнице (*б*). *Ni*Kα-излучение, монохроматизированное отражение от кристаллов пентаэритрита

ме линия начала рекристаллизации нанесена пунктиром). При степени деформации порядка 7,5% имеет место образование двойников деформации (рис. 2*в*). При 10 и более процентах наблюдается появление текстуры прокатки (рис. 2*г*).

Вследствие высокой пластичности гафния при деформации имеет место в основном вытягивании зерен, незначительное раздробление зерен имеет место при больших (50—60%) степенях деформации.

Отжиг при температурах существования α-модификации приводит к образованию мелкозернистой полиэдрической структуры с величиной зерна соответственно 25—40 μ при степени деформации в интервале от 30 до 45% и выше (рис. 2 *д*). Этот режим отжига является оптимальным. Отжиг при температурах выше температуры полиморфного перехода (1300—1550°) приводит к резкому изменению величины зерна и его формы. Вместо полиэдров α-гафния образуются крупные резко ограниченные зерна β-гафния. Диаметр зерна при отжиге 1300—110 μ при 30% деформации и 240 μ при отжиге 1550° (рис. 2 *е*).

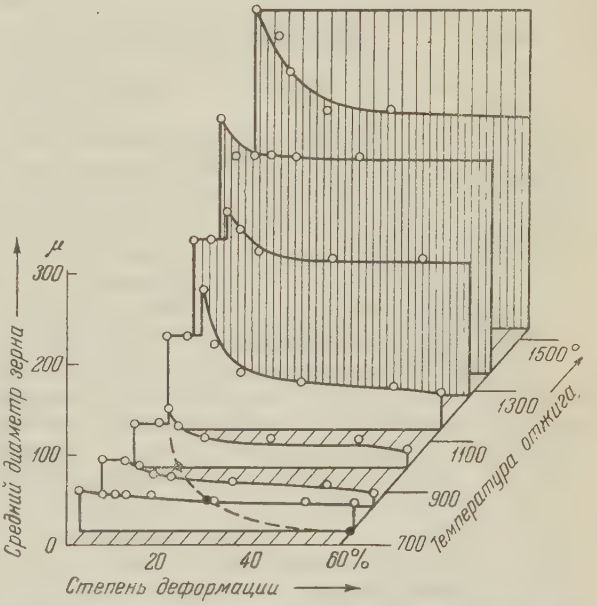


Рис. 1. Диаграмма рекристаллизации холоднодеформированного йодидного гафния

Максимумы величин зерен, соответствующие критическим степеням деформации, наблюдаются при степени деформации 7,5% лишь на изотермах, расположенных в температурном интервале существования α-модификации гафния, что объясняется отсутствием критической деформации у вновь образовавшегося β-зерна.

Характер протекания процессов при деформации и рекристаллизации и вид диаграммы рекристаллизации йодидного гафния подобны таковым для йодидного титана и циркония ([6-8]) и позволяют сделать некоторые обобщающие заключения в отношении этих трех элементов — аналогов, расположенных в IVA группе таблицы Д. И. Менделеева:

1. Все три элемента полиморфны и обладают низкотемпературной гексагональной α-модификацией, переходящей в высокотемпературную кубическую β-модификацию. В состоянии α-модификации элементы весьма пластичны уже при комнатной температуре, однако даже самое незначительное количество примесей, особенно газовых, образуя фазы внедрения, резко влияет на их пластичность в сторону ее уменьшения.

Высокая пластичность Ti, Zr, Hf, в отличие от малой пластичности других гексагональных металлов (Mg, Zn, Cd и др.), объясняется тем, что уже при комнатных температурах у них вместо одной плоскости скольжения в плоскости базиса в скольжении участвуют плоскости пирамиды и призмы и имеются несколько плоскостей двойникования. Например, дополнительные плоскости скольжения для титана $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, для циркония — плоскости призмы, для гафния $\{10\bar{1}1\}$; плоскости двойникования для титана $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}3\}$, $\{11\bar{2}4\}$, для гафния $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ ([2,6,9,10]).

Текстуры рекристаллизации этих трех металлов тоже в основном сходны и определяются ориентацией (0001) $[11\bar{2}0]$, повернутой вокруг направления прокатки на 27—30° для титана и циркония и на 5—8° для гафния ([3]).

2. По твердости и наклепываемости эти металлы можно расположить по возрастанию этих величин в следующий ряд: титан — цирконий — гафний. При одинаковой степени деформации большее число полос скольжения, а значит и искажений решетки, определяющих число зародышей новых зерен, имеет место у гафния. В связи с этим, в результате рекристаллизации или полиморфного перехода величина зерна гафния при прочих равных условиях меньше, чем у циркония и титана (рис. 3).

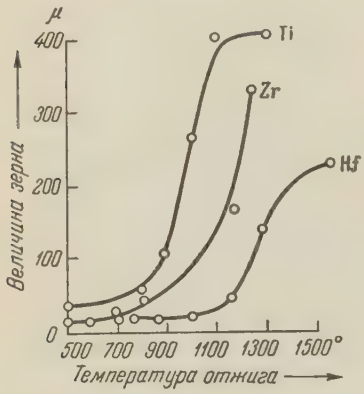


Рис. 3. Зависимость величины зерна титана, циркония, гафния, деформированных на 55%, от температуры отжига

3. Диаграммы рекристаллизации этих металлов подобны и могут рассматриваться в каждом случае как две диаграммы, относящиеся к α- и β-модификациям.

Диаграмма рекристаллизации α-модификации характеризуется небольшими значениями величин зерен, мало меняющихся по величине в зависимости от температуры отжига и процента деформации. Диаграмма рекристаллизации β-модификации характеризуется резко увеличенным размером зерен по сравнению с α-структурой. Причем увеличение размеров зерна достигается главным образом за счет скачкообразного роста при температуре полиморфного перехода (рис. 3).

4. Критические степени деформации наблюдаются лишь на изотермах, расположенных в α-модификации и не обнаруживаются в β-модификации. Это объясняется тем, что изменение структуры, вызванное небольшими пластическими деформациями в области α-формы, подавляется изменениями структуры вследствие полиморфного перехода.

5. Температура рекристаллизации полиморфных металлов всегда ниже температуры полиморфного перехода и между ними существует зависимость, выражающаяся следующим отношением: $T_р/T_{п.п} = 0{,}7$. Температура рекристаллизации является одной из характеристик жаропрочности и определяет наивысшие рабочие температуры металла ([11]).

Таким образом, положение тугоплавких полиморфных металлов в ряду жаропрочных металлов определяется не их температурой плавления, а их температурой полиморфного перехода. Это относится и к их сплавам. Например, титан и цирконий имеют более высокие температуры плавления, чем никель, однако сплавы на основе никеля более жаропрочны.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
25 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. С. Степанов, Редкие металлы — материалы новейшей техники, М., 1956. [2] D. S. Eppelsheimer, D. S. Gould, Nature, **177**, № 4501, 241 (1956). [3] D. S. Eppelsheimer, D. S. Gould, Zs. Metallkunde, 48 (6), 349 (1957). [4] F. Litton, E. Electrochem. Soc., **98**, 488 (1951). [5] Pol Duwez, J. App. Phys., **22**, 1174 (1951). [6] Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, А. Н. Туранская, ДАН, **101**, № 5 (1955). [7] Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, ДАН, **112**, № 2 (1957). [8] Е. М. Савицкий, Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов, Изд. АН СССР, 1957. [9] Н. В. Агеев, А. А. Бабарэко, Изв. АН СССР, № 8, 100 (1955). [10] E. Schmid, Metall, 13 H. 1, Jahrgang, Januar. 1959, [11] Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, И. А. Цыганова, Изв. ОТН, № 3 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. А. ФЕЙГИН

ОБ ИСКАЖЕНИЯХ РЕШЕТКИ ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 X 1958)

Структуры многих высокодисперсных углеродистых тел изучены достаточно подробно. Имеющиеся данные ([1], [2]) ясно показывают структурную общность графитов, саж, углей, коксов, а именно, что в основе их структуры лежит плоская шестиугольная сетка атомов углерода. Монокристаллы графита представляют собой взаимно ориентированную упаковку этих сеток, а реальные графитовые тела и различного рода угли, коксы, сажи— высокодисперсные системы, в которых графитные сетки различного размера с той или иной степенью ориентированности слоев относительно друг друга сгруппированы в блоки; при этом в наиболее высокодисперсных телах отсутствует какая бы то ни была азимутальная корреляция отдельных слоев. Эти данные были получены главным образом при рентгенографическом исследовании процесса упорядочения кристаллической структуры углей и саж в ходе высокотемпературного отжига.

В связи с этим представляет интерес исследование возможности осуществления обратного процесса—разупорядочения решетки достаточно совершенных кристаллов графита в смысле приближения к структуре «аморфных» модификаций углерода при механическом диспергировании. Длительное измельчение (десятки и сотни часов), проводившееся в коллоидных и шаровых мельницах ([1], [3]), не приводило к существенному изменению картины рентгеновского рассеяния на графитах. Это связано, по-видимому, с тем, что, как было показано в последнее время ([4]), наличие на поверхности графита хотя бы мономолекулярного адсорбционного слоя воды (или других веществ) радикально меняет характер разрушения кристаллов графита. В частности, достижение высоких значений удельной поверхности и соответственно малых размеров кристаллитов графита возможно лишь при диспергировании кристаллов графита с «чистой» поверхностью, например при диспергировании в вакууме.

Измельчению подвергался естественный графит Тайгинского месторождения. На рентгенограммах образца графита, не подвергавшегося вибрационному измельчению, видны узкие и четкие линии; при этом имеются все отражения, найденные для образца беззольного цейлонского графита. Рентгенографирование проводилось в камерах диаметром 86 мм на никелевом излучении, монохроматизированном отражением от кристаллов пентаэритрита.

Наибольшее размытие линий наблюдалось на рентгенограммах образцов, длительно измельченных в планетарной вибромельнице в условиях отсутствия адсорбционной влаги на поверхности графита (рис. 1, см. вклейку к стр. 310). Усредненная по нескольким рентгенограммам кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для одного из этих образов приведена на рис. 2. Эта кривая обладает многими признаками кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидкостями и стеклами. На ней всего три размытых максимума, причем размытость их настолько велика, что их нельзя приписать какому-либо определенному отражению графита. Второй мак-

симум асимметричен: кривая более круто поднимается со стороны малых углов и плавно спадает в сторону больших углов; асимметрия такого же вида наблюдается и для третьего максимума. Все это свидетельствует о сильных искажениях кристаллической решетки графита.

Сравнение интенсивности рентгеновского рассеяния этого образца с кривыми рассеяния некоторыми активными углями и сажами [2,5] показывает много общих черт в дифракционной картине. Действительно, на рентгенограммах углей, саж, низкотемпературных коксов был отмечен ряд особенностей: присутствие линий графита типа $(00l)$ и $(hk0)$ и отсутствие остальных линий; сильное размытие всех отражений; смещение максимумов $(hk0)$ в сторону больших углов относительно соответствующих линий графита; некоторое смещение максимумов $(00l)$ в сторону меньших углов. Все эти особенности имеют место и на рентгенограммах образцов графита, длительно измельчавшихся в вибрационных мельницах.

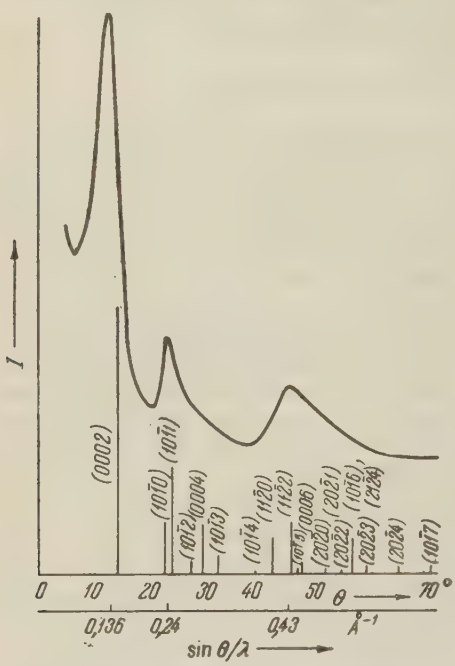


Рис. 2. Усредненная кривая интенсивности образца графита, длительно измельчавшегося в планетарной мельнице

Первый максимум, соответствующий значению $\sin\theta/\lambda = 0{,}136$ Å^{-1} (где θ — брэгговский угол, λ — длина волны рентгеновского излучения), является наиболее интенсивным и имеет форму, очень близкую к симметричной. Симметричность максимума свидетельствует о рассеянии либо трехмерными кристаллитами, либо системой параллельных равноотстоящих слоев. Линия графита (002) находится в области $\sin\theta/\lambda = 0{,}146$ и соответствует межплоскостному расстоянию $d = 3{,}36$ Å.

Второй максимум, лежащий в области $\sin\theta/\lambda = 0{,}24$, асимметричен: кривая более круто поднимается со стороны малых углов и медленнее спадает в сторону больших углов. На рентгенограмме графита в этой области имеются две линии (100) и (101). Форма линии такова, что ее нельзя объяснить наложением этих двух максимумов, тем более, что интенсивность линии (101) на рентгенограммах графита очень быстро убывает по мере диспергирования графита. Третий максимум ($\sin\theta/\lambda = 0{,}421$) также асимметричен; при этом интенсивность отражения настолько слаба, что трудно точно оценить форму. Этот максимум расположен в области значений $\sin\theta/\lambda$, в которой из наиболее интенсивных линий графита расположены (110) и (112). По мере диспергирования интенсивность линии (112) убывает значительно быстрее, чем интенсивность линии (110). Это дает основание приписать третий максимум (рис. 2) отражению (110), которое, однако, сдвинуто в сторону больших углов.

Отсутствие на рентгенограммах линий со смешанными индексами (hkl), асимметричная форма второго и третьего максимумов и смещение этих двух максимумов в сторону больших углов относительно соответствующих линий графита свидетельствуют об отсутствии трехмерных кристаллитов графита. Приведенная кривая интенсивности, напротив, может быть интерпретирована как рассеяние двумерными графитными сетками, между которыми отсутствует азимутальная корреляция, соответствующая структуре графита. Смещение максимума (002) в сторону малых углов может быть понято как некоторое увеличение среднего межслоевого расстояния для сеток, не имею-

щих «графитной» ориентации относительно друг друга. Это позволяет для оценки размеров кристаллов в измельченном образце применить теорию двумерной дифракции, развитую Уорреном применительно к случаю параллельных слоев, не имеющих азимутальной корреляции ([6]). Максимум интенсивности двумерного отражения (hk) сдвинут в сторону больших углов относительно трехмерного максимума ($kh0$) на величину, зависящую от размера сеток L: $\Delta \sin\theta = 0{,}16\,\lambda/L$. Кроме того, размер сеток может быть также определен из полуширины линии β: $L = 1{,}84\,\lambda/\beta\cos\theta_0$. Размер высоты блоков можно оценить из расширения максимумов ($00l$) по обычным соотношениям для трехмерных кристаллитов.

Оценка размеров графитовых сеток по смещению двумерных максимумов приводит к значению $L = 30$ Å по линии (10) и $L' = 15$ Å по линии (11). Оценка размера сеток по расширению линии (10) дает значение 25 Å. Размер частиц графита в направлении оси c равен 10—12 Å, что соответствует упаковке 4—5 сеток. Удельная поверхность образца (по адсорбции азота) составляет 250 м^2/г, что соответствует среднему размеру частиц 120 Å. Таким образом, блоки сеток углеродных атомов не совпадают по величине с частицами графита, доступными молекулам азота. Структуру этого образца можно представить себе, как состоящую из частиц графита размером 120 Å, причем каждая частица состоит из блоков параллельно расположенных графитных сеток, которые не имеют правильной взаимной ориентации, соответствующей кристаллам графита.

Представляет интерес сопоставить полученные результаты с рентгеновскими данными о структуре графита, облученного потоком быстрых нейтронов в котлах ([7–9]). В этих случаях наблюдалось постепенное смещение линии (002) в сторону малых углов по мере увеличения дозы облучения, что связано с увеличением среднего межслоевого расстояния по оси c, а также уменьшение размеров кристаллитов графита и возникновение напряжений второго и третьего рода.

Рассмотренные особенности картины рентгеновского рассеяния углями и сажами наблюдались уже давно, однако при исследовании графита, измельченного механическим способом, такое явление наблюдается, по-видимому, впервые. В связи с этим интересно отметить, что Дебай и Шеррер ([10]), первые отметившие сходство рентгенограмм графита и углей, сделали вывод, что угли отличаются от графита лишь высокой дисперсностью кристаллитов. Дебай полагал, что «аморфные» угли — также графит, но измельченный до такой степени, которая никогда не может быть достигнута механическим путем. Полученные результаты доказывают, что при механическом диспергировании графита возможно получение образцов, структура которых во многом соответствует структуре углей и саж. В этом смысле процесс тончайшего механического диспергирования, доведенный до дисперсности, которая достигнута в исследуемых образцах графита, может рассматриваться как процесс, обратный графитизации углеродистых веществ.

В заключение автор выражает глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру и В. Н. Рожанскому за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Институт новых проблем производства строительных материалов на базе тонкого измельчения] Академии строительства и архитектуры СССР

Поступило 6 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] U. Hoffmann, D. Wilm, Zs. f. Electrochem. u. angew. Phys. Chem., **42**, 504 (1936). [2] J. Biscoe, B. Warren, J. Appl. Phys., **13**, 364 (1942). [3] G. Bacon, Acta Cryst., **5**, 392 (1952). [4] Л. А. Фейгин, В. Н. Рожанский, ДАН, **115**, 946 (1957). [5] В. И. Данилов, А. М. Зубко, Сборн. Проблемы металловедения и физики металлов, **3**, 305 (1952). [6] B. E. Warren, Phys. Rev., **59**, 693 (1941), [7] G. Bacon, B. Warren, Acta Cryst., **9**, 1029 (1956). [8] G. Henning, J. Hove, Peaceful Uses of Atomic Energy, **7**, 455, N. Y., 1955. [9] В. И. Клименков, Ю. Н. Алексеенко, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, отд. физ.-матем. наук, 1956. [10] P. Debye, P. Scherrer, Phys. Zs., **18**, 291 (1917).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ТЕПЛОТЕХНИКА

Член-корреспондент АН СССР М. А. СТЫРИКОВИЧ и И. Л. МОСТИНСКИЙ

О ВЛИЯНИИ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ОБОГРЕВА ПЕРИМЕТРА ТРУБЫ НА ВЕЛИЧИНУ КРИТИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ

В современных энергетических агрегатах широко применяются интенсивно обогреваемые поверхности, охлаждение которых осуществляется кипящей водой. Нормальная работа таких агрегатов может обеспечиваться лишь при пузырьковом кипении воды, так как переход с пузырькового кипения на пленочное сопровождается резким повышением температуры стенок труб и может привести к их повреждению. Поэтому изучению условий возникновения кризиса кипения уделяется особое внимание, и в настоящее время в этой области получено много экспериментальных данных. Однако исследования проводились, как правило, при равномерном обогреве периметра труб. Между тем, в ряде технических устройств трубы по периметру обогреваются неравномерно.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния неравномерности обогрева периметра парогенерирующих труб на величину критических тепловых потоков при подъемном движении воды и паро-водяной смеси.

Опыты* проводились как при неравномерном, так и (для сравнения) при равномерном распределении тепловых потоков по периметру трубы. В качестве экспериментальных участков применялись трубы из стали 3Я1-Т внутренним диаметром 5,65—6,03 и 18,65 мм и длиной соответственно 150 и 500 мм ($l/d = 25$).

Неравномерность обогрева осуществлялась путем пропускания электрического тока по специально изготовленным разностенным трубам со смещенными центрами внутренней и наружной окружностей, а также по трубе с продольным пазом шириной 2 мм и глубиной 1 мм, заполненным серебряным припоем (см. табл. 1).

Значения тепловых потоков в различных точках окружности трубы определялись при допущении, что распределение электрического тока по сечению трубы подчиняется закону Ома. Поскольку плотность тока в опытах не превышала 50 а/мм^2, а частота составляла 50 гц, такое допущение не могло привести к заметным погрешностям.

Схема экспериментальной установки и описание методики проведения опытов и обработки экспериментальных данных приведены в работе [1]. Фиксация кризиса кипения производилась либо по показаниям термопар, приваренных к стенке трубы, либо визуально, по покраснению трубы в месте возникновения кризиса. Когда переход с пузырькового режима кипения на пленочный приводит к большому скачку температуры стенки и труба сразу же краснеет, оба метода дают одинаковые результаты. В зоне относительно малых скачков температура стенки (менее 150°), что характерно для высоких давлений и больших скоростей и паросодержаний потока [2,3], возможно применение только первого метода.

* В проведении опытов принимали участие А. А. Ставровский, Л. Е. Факторович, И. С. Шагов, М. А. Калашникова, М. М. Егоров, М. И. Петухов и М. И. Казеннов.

При обработке экспериментальных данных, полученных в опытах с неравномерным обогревом трубы, в сечении, где возникал кризис, определялись три значения удельных тепловых потоков: наибольший (по внутреннему периметру) тепловой поток $q_б$ — в месте наибольшей толщины стенки; наименьший тепловой поток $q_м$ — в месте наименьшей толщины

Таблица 1

	№№ труб							Равномерн. обогрев	
	1 и 2	3	5	6	7	8	9		
$d_{вн}$, мм	5,65	18,65	5,65	5,95	5,95	5,95	5,65	5,65—6,0	18,65
$q_б/q_{ср}$	1,80	1,53	1,64	2,08	2,73	2,53	3,68	1	1
$q_б/q_м$	3,9	3,1	3,9	18	18	18	10	1	1

Форма поперечного сечения

стенки и средний тепловой поток $q_{ср}$, рассчитываемый по суммарной электрической мощности. Кризис кипения всегда возникал по образующей, соответствующей наибольшей толщине стенки трубы.

Неравномерность обогрева в первом приближении характеризуется отношениями $q_б/q_{ср}$ и $q_б/q_м$, определяемыми в основном геометрическими размерами и материалом труб. Значения отношений $q_б/q_{ср}$ и $q_б/q_м$ а также поперечные сечения, определяющие характер распределения тепловых потоков по периметру экспериментальных труб, приведены в табл. 1.

Опыты по исследованию влияния неравномерности обогрева на значения критических тепловых потоков проводились при давлениях 26; 100 и 180 ата, весовых скоростях w_g от 200 до 2000 кГ/м²·сек и паросодержаниях x от 0 до 1. Полученные результаты качественно (а для случая равномерного обогрева и количественно) согласуются с опытными данными работ ([1],[2]). При давлениях 26 и 100 ата и весовых скоростях 200; 400; 850 кГ/м²·сек (и 1200 кГ/м²·сек при $p = 26$ ата) критические тепловые потоки с увеличением паросодержания от $x = 0$ сначала возрастают, достигают максимальных значений при некоторых паросодержаниях $0 < x < 1$, затем уменьшаются. При $x = 1$ значения $q^б_{кр}$ приближаются к нулю. При $p = 100$ ата и $w_g = 2000$ кГ/м²·сек, а также во всем исследованном диапазоне изменения весовых скоростей при $p = 180$ ата, полученные

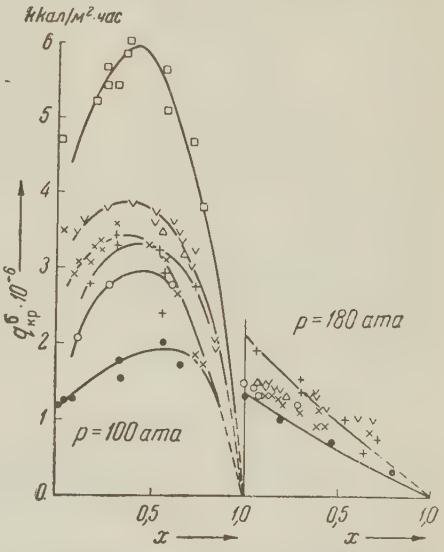


Рис. 1. Влияние неравномерности обогрева трубы диаметром 6 мм на значения $q^б_{кр}$ при $w_g = 850$ кГ / м²·сек

зависимости $q_{кр} = f(x)$ при $w_g = \text{const}$ имеют монотонно убывающий характер.

На рис. 1 представлены наиболее характерные зависимости критических тепловых потоков от паросодержания, полученные в опытах с разной неравномерностью обогрева трубы диаметром 6 мм при $w_g = 850$ кГ/м²·сек и давлениях 100 и 180 ата. Из рассмотрения рис. 1 следует, что наличие неравномерного обогрева практически не меняет характера кривых, изменяя лишь абсолютные значения $q^{б}_{кр}$, которые при прочих равных условиях с ростом неравномерности обогрева, характеризуемой отношением $q_б / q_{ср}$, возрастают; зависимости $q^{б}_{кр}$ от отношения $q_б / q_м$ не наблюдается.

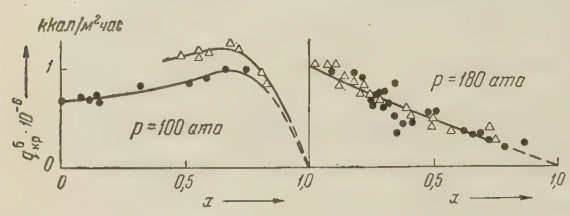


Рис. 2. Влияние неравномерности обогрева трубы диаметром 18,65 мм на значения $q^{б}_{кр}$ при $w_g = 200$ кГ / м²·сек

В процессе исследования установлено, что увеличение неравномерности обогрева за счет снижения тепловой нагрузки в тонкой части трубы (утонение стенки) не сказывается на величине $q^{б}_{кр}$, между тем как изменение эпюры тепловых потоков в зоне интенсивного обогрева при постоянном соотношении $q_б / q_м$ (трубы №№ 6 и 7) оказывает на $q^{б}_{кр}$ существенное влияние.

На рис. 2 представлены значения $q^{б}_{кр}$ при равномерном и неравномерном обогревах, полученные в опытах с трубой внутренним диаметром 18,65 мм и при весовой скорости 200 кГ/м²·сек. и давлениях 200 и 180 ата.

Из сопоставления рис. 1 и 2 следует, что с увеличением диаметра трубы влияние неравномерности обогрева на $q^{б}_{кр}$ существенно уменьшается: для трубы $d_{вн} = 18{,}65$ мм при $p = 100$ ата критические тепловые потоки при неравномерном обогреве превышают таковые для случая равномерного обогрева всего лишь на 25%, а при $p = 180$ ата такого различия вообще не наблюдается.

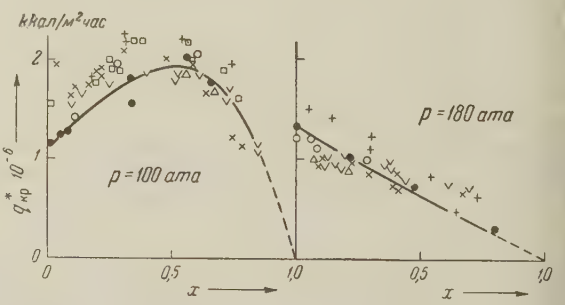


Рис. 3. Обработка экспериментальных данных, полученных в опытах с трубой $d_{вн} = 6$ мм при $w_g = 850$ кГ / м²·сек

Влияние неравномерности обогрева трубы по периметру на значения критических тепловых потоков и ослабление этого влияния (при той же неравномерности) с увеличением диаметра можно объяснить следующим образом. Кризис кипения — явление локальное, которое происходит при определенных гидродинамических условиях. При равномерном обогреве эти условия по всей окружности трубы примерно одинаковы. При неравномерном же обогреве, когда тепловой поток по периметру трубы существенно меняется, меняются и гидродинамические условия. По мере уменьшения теплового потока уменьшается парообразование, т. е. в пограничном слое увеличивается влагосодержание. За счет поперечных токов, свойственных всякому турбулентному течению, вода с мест, относительно слабо обогреваемых, находящихся в условиях, далеких от возникновения кризиса кипения, попадает в зону наиболее интенсивного обогрева, за-

рудняя образование на стенке устойчивой сплошной пленки пара. Для руб малого диаметра (в нашем случае $d_{вн} = 6$ мм) расстояние между онами с существенно отличающейся интенсивностью обогрева мало и лияние неравномерности на величину критических тепловых потоков велико. трубе большого диаметра (18,65 мм) градиент теплового потока по ериметру трубы (при том же типе эпюры тепловых потоков и примерно ех же значениях $q_б / q_{ср}$ и $q_б / q_м$) значительно меньше, зоны разного обо-рева находятся на большом расстоянии друг от друга, что и приводит ослаблению этого влияния.

Отсутствие заметного влияния отношения $q_б / q_м$ на $q^б_{кр}$ дает возмож-ость предполагать, что даже в трубах относительно малого внутреннего иаметра (6 мм), где зона аиболее слабого обогрева тстоит от места возник-овения кризиса по пери-етру на 8—9 мм, а по ормали на 6 мм, расстоя-ие между этими зонами остаточно велико, чтобы аметного переноса влаги тсюда в зону кризиса не роисходило.

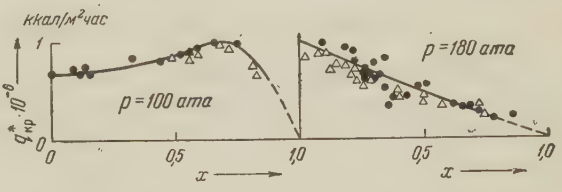


Рис. 4. Обработка экспериментальных данных в опытах с трубой $d_{вн} = 18{,}65$ мм при $w_g = 200$ кГ/м²·сек и p, равном 100 и 180 ата

В результате обработки всех экспериментальных данных, полученных настоящей работе, предлагается эмпирическая зависимость, дающая воз-ожность оценивать влияние неравномерности обогрева труб по периметру а величину $q^б_{кр}$ во всем исследованном диапазоне изменения параметров типов эпюр тепловых потоков;

$$\frac{q^б_{кр}}{q^0_{кр}} = 1 + 12\,\frac{1 - 0{,}4x}{Re_0^{0{,}25} Pr_0}\left(\frac{q_б}{q_{ср}} - 1\right),$$

де $q^б_{кр}$ — локальное значение критического теплового потока в месте воз-икновения кризиса кипения (в наиболее толстой по периметру части рубы), ккал/м²·час; $q^0_{кр}$ — то же для случая равномерного обогрева трубы, кал/м²·час; x — весовое паросодержание потока в месте возникновения ризиса; $Re_0 = c'_p w_g d_{вн} / \lambda'$ и $Pr_0 = c'_p \mu' g / \lambda'$ — безразмерные критерии Пекле Прандтля, отнесенные к параметрам жидкости при температуре насы-ения.

Результаты обработки экспериментальных данных при p, равном 100 180 ата, $w_g = 850$ кГ/м²·сек для труб $d_{вн} = 6$ мм и $w_g = 200$ кГ/м²·сек ля труб $d_{вн} = 18{,}65$ мм по формуле (1) представлены на рис. 3 и 4;

$$q^*_{кр} = \frac{q^б_{кр}}{1 + 12\,\frac{1 - 0{,}4x}{Re_0^{0{,}25} Pr_0}\left(\frac{q_б}{q_{ср}} - 1\right)}.$$

Отклонения полученных значений от линии, соответствующей зависимости $q^0_{кр}$ от x для равномерного обогрева, не превышают 25—30%, т. е. лежат пределах обычного для работ по исследованию кризиса кипения раз-роса экспериментальных данных.

Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского
Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Л. Миропольский, И. Л. Мостинский, Теплоэнергетика, № 11, 4 (1958). [2] З. Л. Миропольский, М. Е. Шицман, Сборн. Исследования теп-оотдачи к пару и воде, кипящей в трубах при высоких давлениях, 1958, стр. 24. [3] И. Л. Мостинский, там же, стр. 151.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

А. Д. ТАЛАНЦЕВ

ОБ АНАЛИЗЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО-ИМПУЛЬСНЫХ СХЕМ ПРИ ПОМОЩИ СПЕЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ ПЕРЕХОДА

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 17 II 1959)

При исследовании различных схем, перерабатывающих цифровую информацию, обычно применяются логико-алгебраические методы. Для этого развиты достаточно адэкватные методы анализа и синтеза как потенциальных, так и импульсных схем ([1, 2]). Однако применение этих методов к исследованию схем, в которых одновременно используются потенциальные и импульсные режимы, ограничено. В этих случаях возникает необходимость формально описывать изменения состояний некоторых элементов схем, переходы из одного состояния в другое и т. д. В настоящей заметке делается попытка построения алгебраического аппарата, предназначенного для анализа таких схем.

1. Рассмотрим электрическую схему, в которой информация представляется двоичными знаками. Каждая из входных и выходных шин такой схемы в любой момент времени t может находиться в одном из двух состояний, различаемых, например, уровнями напряжений, полярностью и т. д. Одному из этих состояний приписывается знак 1 («единичное состояние»), другому — знак 0 («нулевое состояние»). Знаки 1, 0 суть значения логической переменной $Z(t)$.

Будем различать два вида переменных $Z(t)$: а) переменные $X(t)$, изменения значений которых разделены интервалами времени $\Delta t \geqslant T$, где T — фиксированный интервал времени, характеризующий потенциальный режим работы схемы (например, наименьшее время подачи информации); б) переменные $Y(t)$, у которых интервалы нулевого значения имеют длительность $\Delta t \geqslant T$, а единичное значение сохраняется неизменным в течение интервалов времени $\Delta t \leqslant \tau$, где τ — некоторый интервал времени, характеризующий импульсный режим работы схемы (под τ можно понимать, например, время переходных процессов в схеме). На величину τ накладывается требование $\tau \ll T$.

Переменные $X(t)$ и $Y(t)$ назовем соответственно потенциальными и импульсными переменными. В этой заметке мы будем рассматривать лишь такие схемы, у которых все входные шины описываются потенциальными переменными, а все выходные — импульсными. Такие схемы мы назовем однородными потенциально-импульсными схемами. В этих схемах всегда имеются элементы, которые преобразуют потенциальные переменные в импульсные.

2. Будем утверждать, что в момент времени t единичное значение переменной $Z(t)$ переходит в нулевое, если существует такой интервал времени $\delta > \tau$, что $Z(t') = 1$ и $Z(t'') = 0$ для всех моментов времени t' и t'' таких, что

$$t - \delta \leqslant t' < t, \quad t < t'' \leqslant t + \delta. \tag{1}$$

Аналогично мы будем утверждать, что в момент времени t нулевое значение $Z(t)$ переходит в единичное, если существует такой интервал времени $\delta > \tau$, что $Z(t') = 0$ и $Z(t'') = 1$ для всех моментов времени t' и t'', удовлетворяющих (1).

Наличие (соответственно, отсутствие) в момент t перехода единичного значения $Z(t)$ в нулевое будем описывать равенством $dZ(t) = 1$ (соответственно, $dZ(t) = 0$). Тогда наличие (отсутствие) в момент t перехода нулевого значения $Z(t)$ в единичное выразится равенством $d\overline{Z}(t) = 1$ (соответственно, $d\overline{Z}(t) = 0$).

Будем утверждать, что в момент времени t изменяется значение переменной $Z(t)$, если имеет место: $DZ(t) = 1$, где

$$DZ\ (t) = dZ\ (t) \vee d\overline{Z}\ (t). \tag{2}$$

Условимся считать время t общим для всех $Z(t)$ и не будем больше указывать его в формулах. Символы d и D назовем операторами перехода над логическими функциями.

3. Отметим некоторые свойства операторов d и D.

3,1) Применение операторов d и D к функциям типа X порождает функцию типа Y.

3,2) Применение оператора d к функциям типа Y порождает функцию, тождественно равную нулю:

$$dY = 0. \tag{3}$$

3,3) Применение оператора d к константам порождает функцию, тождественно равную нулю:

$$d1 = 0, \quad d0 = 0. \tag{4}$$

Из предложений 3,1), 3,2) и 3,3) следует, что многократное применение оператора d к функциям типа X порождает функцию, тождественно равную нулю

$$d...ddX = 0. \tag{5}$$

Результаты (3), (4) и (5) распространяются и на оператор D путем замены в них символа d на D. Операторы d и D будут применяться в дальнейшем только к функциям типа X.

3,4) Не может быть одновременно $dX = 1$ и $d\overline{X} = 1$, т. е.

$$dX \,\&\, d\overline{X} = 0. \tag{6}$$

3,5) Имеет место эквивалентность:

$$D\overline{X} = DX. \tag{7}$$

4. Применим операторы d и D к булевым функциям. Нетрудно установить следующие эквивалентности *:

$$d(X_1 \vee X_2) = \overline{X}_1 dX_2 \vee \overline{X}_2 dX_1 \vee dX_1 dX_2; \tag{8}$$

$$d(X_1 X_2) = X_1 dX_2 \vee X_2 dX_1 \vee dX_1 dX_2; \tag{9}$$

$$D(X_1 \vee X_2) = \overline{X}_1 DX_2 \vee \overline{X}_2 DX_1 \vee dX_1 dX_2 \vee d\overline{X}_1 d\overline{X}_2; \tag{10}$$

$$D(X_1 X_2) = X_1 DX_2 \vee X_2 DX_1 \vee dX_1 dX_2 \vee d\overline{X}_1 d\overline{X}_2. \tag{11}$$

Правые части (8), (9), (10) и (11) назовем дизъюктивными разложениями соответствующих операторов d или D от дизъюнкции или от конъюнкции **.

---

* Ниже знак & чаще всего опускается и вводятся обозначения:

$$\bigvee_{i=1}^{n} X_i = X_1 \vee X_2 \vee \ldots \vee X_n, \quad \&_{i=1}^{n} X_i = X_1 \& X_2 \& \ldots \& X.$$

** Интересно отметить аналогию выражения (9) с известной формулой математического анализа $d(uv) = u\,dv + v\,du + du\,dv$. Аналогия основана на соответствии конъюнкции арифметическому умножению и дизъюнкции — такому же сложению. Однако аналогия сразу же нарушается, если обратиться к выражениям (8), (10) и (11), содержащим операцию логического отрицания. Тем не менее оператор d можно было бы назвать «дифференциалом» логической функции.

Теперь применим операторы d и D к произвольной булевой функции $F(X_1, X_2, \ldots, X_n)$.

Обозначим через $F\binom{X_{i_1}\ldots X_{i_k}}{P_1\ldots P_k}$ функцию $F(X_1, X_2, \ldots, X_n)$, у которой вместо переменных $X_{i_1}, \ldots, X_{i_k}$ $(i_\alpha = 1, \ldots, n;\ \alpha = 1, \ldots, k;\ k = 1, \ldots n)$ подставлены соответственно произвольные булевы функции $P_1, \ldots, P_k$. Положим далее $X^0 = \overline{X}$, $X^1 = X$.

Дизъюнктивное разложение dF имеет вид:

$$dF = \bigvee_{k=1}^{n} \bigvee_{p_1=0}^{1} \ldots \bigvee_{p_k=0}^{1} \bigvee_{i_1,\ldots,i_k}^{n} F\binom{X_{i_1}\ldots X_{i_k}}{p_1\ldots p_k} \overline{F}\binom{X_{i_1}\ldots X_{i_k}}{\overline{p}_1\ldots \overline{p}_k} \mathop{\&}_{s=1}^{k} dX_{i_s}^{p_s} \qquad (12)$$

(здесь $\bigvee_{i_1,\ldots,i_k}^{n}$ означает дизъюнкцию по всевозможным сочетаниям из индексов $1,2,\ldots,n$ по k).

Результат для DF аналогичен; он может быть получен из равенства $DF = dF \vee d\overline{F}$.

Пусть в любой момент времени может изменяться значение не более чем одной переменной из совокупности $X_1, X_2, \ldots, X_n$. Это ограничение назовем «условием несовпадения переходов». Для этого важного в приложениях случая формулы для dF и DF упрощаются:

$$dF = \bigvee_{p=0}^{1} \bigvee_{i=1}^{n} F\binom{X_i}{p} \overline{F}\binom{X_i}{\overline{p}} dX_i^p, \qquad (13)$$

$$DF = \bigvee_{i=1}^{n} \left[F\binom{X_i}{1}\overline{F}\binom{X_i}{0} \vee \overline{F}\binom{X_i}{1}F\binom{X_i}{0}\right] DX_i. \qquad (14)$$

5. Рассмотрим пример. На рис. 1 изображена так называемая квантованная шкала с двумя воспринимающими органами b_1 и b_2. Органы смещены один относительно другого на половину шага шкалы. В технических приложениях возникает задача распознавания направления движения квантованной шкалы относительно неподвижных органов ([3]). Орган b_i $(i = 1, 2)$ охарактеризуем соответствующей функцией X_i $(i = 1, 2)$, которая равна 1, если напротив органа b_i находится черная точка шкалы, и равна 0, если белая точка. Движение шкалы опишем логическими функциями φ и ψ. Функции φ и ψ могут принимать значение, равное 1, только тогда, когда шкала движется соответственно справа налево и слева направо. Анализ движения шкалы дает:

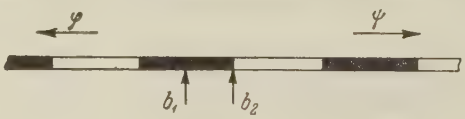


Рис. 1

$$\varphi = X_1 dX_2 \vee X_2 d\overline{X}_1 \vee \overline{X}_2 dX_1 \vee \overline{X}_1 d\overline{X}_2, \qquad (15)$$

$$\psi = X_2 dX_1 \vee X_1 d\overline{X}_2 \vee \overline{X}_1 dX_2 \vee \overline{X}_2 d\overline{X}_1. \qquad (16)$$

Функции φ и ψ реализуются однородной потенциально-импульсной схемой с двумя входными шинами и двумя выходными. Входные шины описываются функциями X_1 и X_2, а выходные — функциями φ и ψ. Анализ потенциально-импульсных схем при помощи операторов перехода позволяет ставить задачу о специальных преобразованиях таких схем. Так например, для функций φ и ψ целесообразно исследовать: не существуют ли такие функции Φ и Ψ, что $\varphi = d\Phi$ и $\psi = d\Psi$. Нахождение таких

первообразных» функций часто дает возможность значительно упрощать схемы описываемого класса. Можно показать, что для φ и ψ не существует первообразных функций. Однако для φ и ψ соблюдается условие несовпадения переходов. Используя его, а также свойство (6), выражения (15) и (16) можно представить в виде

$$\varphi = d(X_1X_2 \vee \overline{X}_1\overline{X}_2)\,DX_2 \vee d\overline{(X_1X_2 \vee \overline{X}_1\overline{X}_2)}\,DX_1; \qquad (17)$$

$$\psi = d(X_1X_2 \vee \overline{X}_1\overline{X}_2)\,DX_1 \vee d\overline{(X_1X_2 \vee \overline{X}_1\overline{X}_2)}\,DX_2. \qquad (18)$$

Система (17), (18) реализуется более простой схемой, чем система (15), (16).

Автор выражает признательность В. А. Трапезникову, В. И. Шестакову и М. Л. Цетлину за интерес к работе и ценные замечания при обсуждении результатов.

Институт автоматики и телемеханики
Академии наук СССР

Поступило
14 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Синтез электронных вычислительных и управляющих схем, пер. с англ. под ред. В. И. Шестакова, М., 1954. [2] М. Л. Цетлин, ДАН, **117**, № 6 (1957). [3] А. Д. Таранцев, Автомат. и телемех., **20**, № 3 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЯ

А. Е. АГРОНОМОВ, академик А. А. БАЛАНДИН и Ю. С. МАРДАШЕВ

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ С ОТНОСИТЕЛЬНЫМИ АДСОРБЦИОННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ, ОПРЕДЕЛЕННЫМИ ПО УРАВНЕНИЮ БЭТ

Развивая представления Лэнгмюра, Брунаэур, Эмметт и Теллер (1) в 1938 г. вывели уравнение полимолекулярной адсорбции, учитывающее взаимодействия адсорбент — адсорбат в первом слое и относящееся к адсорбции на всей поверхности уравнение БЭТ:

$$\frac{p}{a(p_s-p)}=\frac{1}{a_m c}+\frac{c-1}{a_m c}\frac{p}{p_s} \qquad (1)$$

Графическое решение уравнения (1) в координатах $\frac{p}{a(p_s-p)}$ и $\frac{p}{p_s}$ позволяет определить адсорбционный коэффициент c. В 1942 г. одним из нас (2) было выведено уравнение кинетики мономолекулярных реакций в проточной системе, в основу которого было положено уравнение адсорбционной изотермы Лэнгмюра, и был дан метод расчета относительных адсорбционных коэффициентов из кинетических данных (3), позволяющий определить величину этих коэффициентов на каталитически активных центрах поверхности.

Далее в работе (4) уравнение кинетики мономолекулярных реакций в проточной системе было получено без каких-либо допущений о виде изотермы адсорбции. При этом было выведено уравнение, которое отличалось от уравнения из работы (2) только тем, что, как было показано (4), входящие в него относительные адсорбционные коэффициенты могут относиться к любому виду изотерм Лэнгмюра, Темкина, БЭТ и т. д. Подробно кинетические методы определения относительных адсорбционных коэффициентов рассматриваются в работе (5).

Для определения относительного адсорбционного коэффициента из кинетических данных может быть применено уравнение (2), тождественное уравнению (52) работы (5).

$$m=\frac{A_1 K}{\sum z_r A_r+\frac{K}{2}}, \qquad (2)$$

где m — количество прореагировавших молей, A_r — число впускаемых в реактор молей r-го вещества, K — константа скорости, z_r — относительный адсорбционный коэффициент вещества r. Уравнение (2) достаточно точно до 30% превращения. Уравнение (1) предполагает поверхность однородной, уравнение (2) справедливо как для однородных, так и для квазиоднородных поверхностей (6).

Интересно было сравнить относительные адсорбционные коэффициенты, полученные из уравнения (1), с относительными адсорбционными коэффи-

циентами из уравнения (2). Применяя несколько иной метод решения урав нения кинетики мономолекулярных реакций в потоке, Т. В. Антипина А. В. Фрост (7) провели подобное сравнение абсолютных адсорбционны коэффициентов для реакции дегидратации этилового спирта над окисью алю миния. Авторы пришли к заключению, что абсолютные адсорбционные коэф фициенты различаются на два порядка Отсюда был сделан вывод о различ ном характере адсорбционных и катали тических центров. Недавно К. В. Тор чиевой и Б. В. Романовским (8) при бо лее тщательной осушке этилена были получены кинетические адсорбционны коэффициенты, отличающиеся от най денных в работе (7).

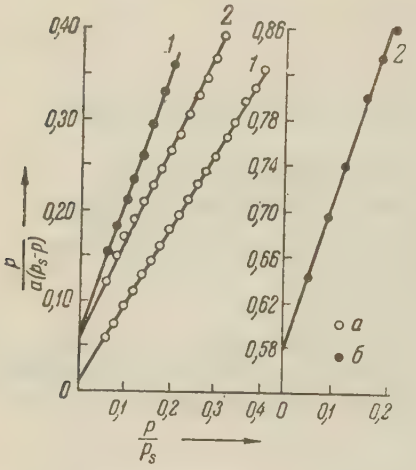


Рис. 1. Адсорбционные коэффициенты БЭТ для катализаторов №№ 1 (*1*) и 2 (*2*). *а* — бензол, *б* — циклогексан

В качестве объекта исследования мы остановились на реакции дегидрогенизации циклогексана на Ni-катализаторах на носителях. Катализаторы готовились пропиткой $Ni(OH)_2$ носителя с последующей сушкой в сушильном шкафу при 110° и восстановлением в токе водорода по методу, описанному в (9). $Ni(OH)_2$ в свою очередь готовилась осаждением молярного раствора азотнокислого никеля 20% раствором NaOH. Осадок отмывался от NO_3^- ионов дистиллированной водой (отрицательная реакция на дифениламин). Катализатор 1 готовился иначе — совместным осаждением рассчитанных количеств азотнокислых солей Ni и Al 20% раствором NaOH. После отмывки до отрицательной реакции на NO_3^- он обрабатывался идентично. Содержание Ni во всех образцах равнялось 23,5 вес. %. Изотермы адсорбции бензола и циклогексана снимались весовым методом по ранее описанной методике (10), с использованием кварцевых пружинных весов.

Таблица 1

Катализатор	c бензола, БЭТ	c циклогексана, БЭТ	$z_{БЭТ}$	z_k по уравнению (2)
	1	2	3	4
№ 1 Ni/Al_2O_3	88,5	22,1	4,0	4,05
№ 2 Ni/силикагель	22,0	2,93	7,3	6,0
№ 3 Ni/Al_2O_3, Al_2O_3 из ацетата	8,5	4,1	2,1	2,0
№ 4 Ni/кизельгур	29,0	14,1	2,1	2,15
№ 5 Ni/Al_2O_3, Al_2O_3 промышлен.	15,1	7,4	2,05	2,05

Адсорбционные коэффициенты БЭТ определялись графически по уравнению (1). На рис. 1, в качестве примера, нанесены прямые для катализаторов №№ 1 и 2. Как известно, отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину $\frac{1}{a_m c}$, а тангенс угла наклона прямой равен $\frac{c-1}{a_m c}$. Отсюда вычислялись адсорбционные коэффициенты по БЭТ ($c_{БЭТ}$) для бензола и циклогексана; их отношение можно назвать относительным адсорбционным коэффициентом БЭТ ($z_{БЭТ}$) (см. табл. 1, графы 1, 2, 3). Кинетические относительные адсорбционные коэффициенты определялись по уравнению (2).

Реакция дегидрогенизации циклогексана проводилась в проточной системе по ранее описанной методике (10) с таким количеством катализатора (объемом V), чтобы процент превращения не превышал 30%. Вначале прово-

дился опыт с чистым циклогексаном; в этом случае уравнение (2) превращается в

$$m = \frac{A_1 K}{A_1 + K/2} \qquad (3)$$

Далее при той же температуре проводился опыт со смесью, при этом общее количество молей впускаемого вещества оставалось постоянным. Затем снова проводился опыт с чистым циклогексаном для проверки отсутствия возможного отравления катализатора. Согласно теории в неосложненном случае константы скорости K в уравнениях (2) и (3) должны быть тождественны. Экспериментально это наблюдалось в работе одного из нас с Ю. К. Юрьевым ([11]), согласно которой энергия активации дегидрогенизации смесей ксилол — диметилциклогексан над Ni/Al_2O_3 катализатором не меняется вплоть до смеси, содержащей 10% диметилциклогексана. Это наблюдение было подтверждено нами для смесей бензол — циклогексан для катализатора № 3.

Таблица 2

Катализатор	T, °C	% C_6H_{12} в смеси с C_6H_6	z_k	$z_{средн}$
№ 1 $V = 6$ мл	271	29,8 43,5	4,01 4,09	4,05
	289	65,5 43,5 29,8	3,99 4,12 3,73	3,95
	302	29,8	4,15	4,15
№ 2 $V = 16{,}5$ мл	277	43,5	~14	—
		65,5 82,6	5,53 6,71	6,12
	292	82,6 89,9 82,6	6,59 5,94 5,29	5,94
	308	43,5	~22	—
№ 3 $V = 5$ мл	280	29,8 65,5 43,5 65,5	1,99 2,10 2,01 1,97	2,00
№ 4 $V = 6$ мл	271	29,8 82,6 43,1 65,5	1,90 2,74 2,13 2,04	2,15
	292	65,5	2,09	2,09
	314	65,5 29,8 65,5	2,64 2,02 2,19	2,17
№ 5 $V = 5{,}5$ мл	282	29,8 65,5 43,5	2,02 2,08 2,08	2,06

В графах 3 и 4 табл. 1 даны значения относительных адсорбционных коэффициентов бензола соответственно по адсорбционным и по кинетическим данным. Обращает на себя внимание, что эти два ряда величин очень близки друг к другу. Небольшое расхождение в случае катализатора Ni на силикагеле, возможно, связано с обнаруженной для этого катализатора зависимостью кинетического относительного адсорбционного коэффициента от состава для смесей, богатых бензолом (см. табл. 2).

Таким образом, для случая реакции дегидрогенизации циклогексана над Ni на носителях применимо уравнение БЭТ (см. рис. 1) и в исследованных пределах состава смесей оправдывается общее уравнение кинетики мономолекулярных реакций в потоке из работы ([4]), как это видно из постоянства z в табл. 2. Относительные адсорбционные коэффициенты каталитически активных центров оказываются практически равными относительным адсорбционным коэффициентам всей поверхности.

Равенство z_k и $z_{БЭТ}$ можно рассматривать как подтверждение пред ставления, выдвинутого одним из нас ([12]) о том, что каталитически актив ными являются места со средней силой адсорбции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938). [2] А. А. Баландин, ЖОХ, **12**, 150 (1942). [3] А. А. Баландин, ЖОХ, **12**, 160 (1942). [4] А. А. Баландин, ЖФХ, **31**, 745 (1957). [5] А. А. Баландин, Вестн. МГУ, № 4, 137 (1957). [6] А. А. Баландин, ДАН, **93**, 55, 272 (1953). [7] Т. В. Антипина, А. В. Фрост, ЖФХ, **24**, 860 (1950). [8] К. В. Топчиева, Б. В. Романовский, ДАН, **124**, 135 (1959). [9] А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, ЖФХ, **5**, 707 (1934). [10] А. Е. Агрономов, Ю. С. Мардашев, Вестн. МГУ, № 3, 83 (1955). [11] А. А. Баландин, Ю. К. Юрьев, ЖФХ, **5**, 393 (1934). [12] А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, в. 175, 104 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

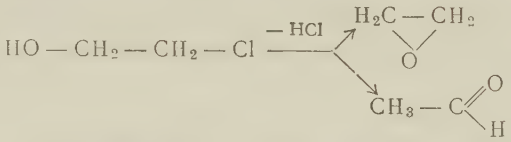
ХИМИЯ

П. В. ЗИМАКОВ и Л. М. КОГАН

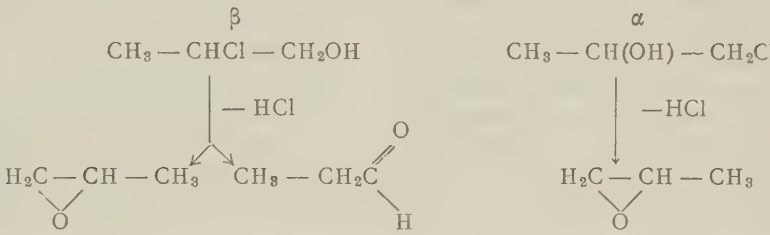
О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ НИЗШИХ АЛКИЛЕНХЛОРГИДРИНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 1 IV 1959)

Нами было показано ([1]), что превращение низших алкиленхлоргидринов (этиленхлоргидрина, пропиленхлоргидрина) в соответствующие α-окиси или альдегид

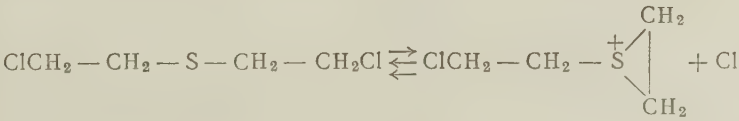


с хорошими выходами происходит в зависимости от характера среды, в которой проводится реакция. Из двух изомеров пропиленхлоргидрина только β-изомер может превращаться в альдегид, а α-изомер на такое превращение не способен

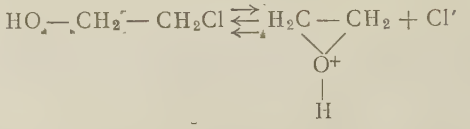


Превращение низших алкиленхлоргидринов в α-окиси происходит по реакции Вюрца в средах с высоким pH, таких, как растворы щелочей или взвеси гидратов окисей щелочно-земельных металлов («известковое молоко»). Превращение в альдегиды особенно гладко проходит во взвеси гидрата закиси никеля ([1]). Было заявлено о заметном выходе альдегидов при разложении алкиленхлоргидринов в среде «магнезиального молока» ([2]). Ниже приводятся некоторые соображения по поводу вероятного механизма подобной двойственной реакционной способности таких простых соединений, как низшие алкиленхлоргидрины.

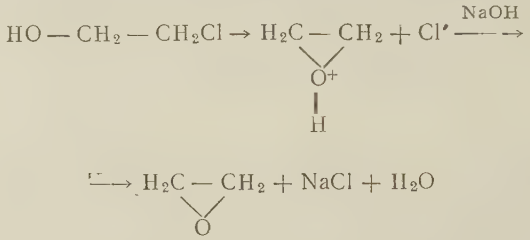
Алкиленхлоргидрины обладают двумя легко поляризуемыми атомами Cl и O, находящимися в β-положении друг к другу. Такое положение способствует их максимальному влиянию друг на друга, сопровождающемуся нередко изменением валентных состояний обоих атомов или одного из них. Примером особой «активности» такого β-положения атомов хлора и легко поляризуемой серы является молекула иприта, особая токсичность которого объясняется легкой валентной изменяемостью указанных атомов в его молекуле ([3]).



Этиленхлоргидрин (и пропиленхлоргидрин), вследствие особенностей своего строения, является соединением, в котором его поляризуемые атомы также весьма активны. Это обусловливает его реакционную способность. Известно, что даже безводный этиленхлоргидрин при длительном хранении образует некоторое количество хлоргидрина диэтиленгликоля с освобождением эквивалентного количества HCl ([4]). Такое превращение вызывается переходом отдельных молекул хлоргидрина в «активную» полярную форму с измененными валентными состояниями кислорода и хлора ([5])



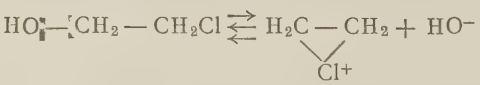
Ранее было показано, что именно через такую активную форму молекулы хлоргидрина с оксониевым кислородом и ионным хлором протекает реакция Вюрца, приводящая к образованию окиси этилена ([6])



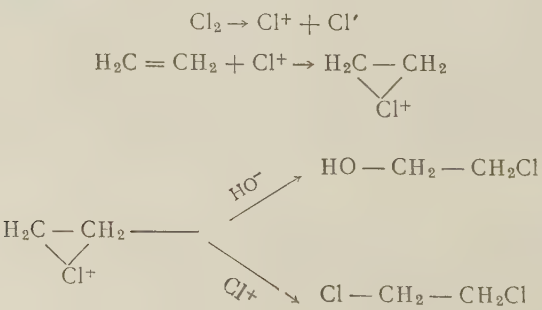
Образование окиси пропилена из пропиленхлоргидрина протекает по такому же механизму. При этом оба изомера пропиленхлоргидрина (α и β) реагируют практически одинаково.

В практике проведения реакции Вюрца образующаяся окись этилена всегда сопровождается небольшой примесью ацетальдегида ([7]). Одним из первых это подметил Красуский ([8]), который также показал, что образование ацетальдегида увеличивается при уменьшении щелочности среды. Красуский в объяснение такого образования ацетальдегида предполагает присоединение элементов хлорноватистой кислоты к промежуточно возникающей окиси этилена, с образованием ею этилового эфира хлорноватистой кислоты.

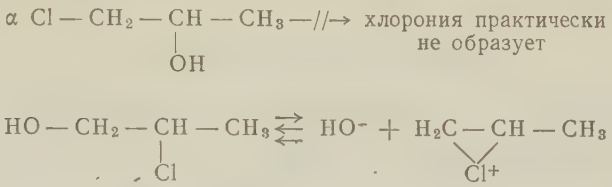
В настоящее время следует допустить, что в средах, не содержащих избытка гидроксилов, молекула этиленхлоргидрина может принимать вторую активную «хлорониеву» форму с отщеплением иона гидроксила:



Такое допущение с неизбежностью вытекает из принимаемого многими исследователями механизма образования этиленхлоргидрина при хлорировании этилена в водной среде ([10]):

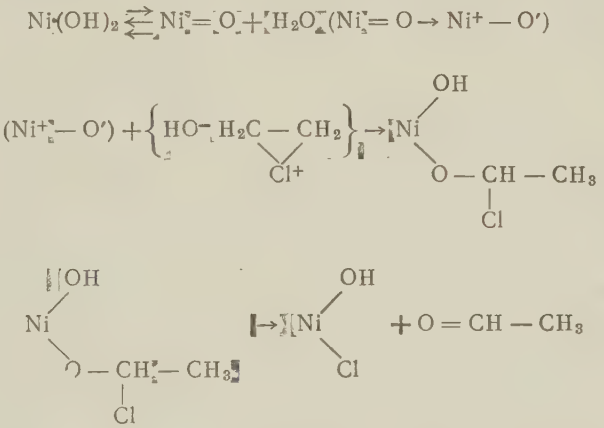


Для изомеров пропиленхлоргидрина существуют аналогичные активные формы, но с разной степенью устойчивости. Так, α-изомер, почти на 90% образующийся при гипохлорировании пропилена в водной среде, естественно, мало склонен давать хлорониево состояние, наоборот, образующийся при гипохлорировании пропилена всего до 10% β-изомер относительно легко переходит в хлорониево активное состояние ([11]).



Последнее поведение изомерных пропиленхлоргидринов обусловливается их строением: у α-изомера хлор находится в β-положении к метильной группе, вследствие чего его электроотрицательность увеличивается и он не может переходить в хлорониево состояние. Напротив, β-изомер имеет заместитель, метильную группу, в α-положении к хлору, и это способствует его переходу в хлороний, одновременно увеличивая склонность гидроксила отщепиться в ионном состоянии.

Еще Красуским было подмечено, что изомеризация α-окисей в альдегиды проходит только в слабокислых средах ([5]). Это же наблюдение подтвердилось и позднее ([12]). Отсюда понятно, что образование альдегидов при отщеплении элементов HCl от алкиленхлоргидринов может протекать только в таких средах, которые не имеют избытка гидроксильных ионов. Особенно подходящей средой является водная взвесь гидрата закиси никеля ([1]). Почему же именно эта среда особо благоприятна для образования альдегидов? Гидрат закиси никеля $Ni(CH)_2$ мало растворим в воде и не сообщает раствору основной (щелочной) реакции (не окрашивает куркумовую бумажку). Можно предположить, что взаимодействие этиленхлоргидрина в водной среде со взвесью гидрата закиси никеля при кипении (100°) проходит через следующие стадии:



Подобные алкоголятные формы соединений никеля описывает Реппе в реакции катализа полимеризации олефинов в присутствии хлористого никеля и окиси этилена ([13]).

Существенным для никеля является его большая склонность к образованию основного хлорида, а промежуточное соединение с алкиленхлоргидрином способствует перестройке молекулы последнего с отщеплением молекулы ацетальдегида. α-Изомер пропиленхлоргидрина, не склонный отщеплять гидроксил и сбразовывать хлороний, вообще не реагирует с водной взвесью гидрата закиси никеля ([1]). В щелочных средах это не мешает

α-изомеру образовывать с хорошим выходом окись пропилена, проходя через промежуточную оксониеву форму. Очевидно, что в среде «магнезиального молока», где выход α-окисей и альдегидов примерно одинаков ([14]), имеют место параллельно обе цепочки взаимодействий.

Поступило
30 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. В. Зимаков, Л. М. Коган, ДАН, **115**, № 2, 297 (1957). [2] Французский патент 850752 (1939), Chem. Abstr., 1950, 2 (1942). [3] A. Gilman, F. Philips, Science, **103**, 409 (1946); V. E. Kinsey, W. M. Grant, J. Cell. and Comp. Physiol., **29**, 51 (1947). [4] D. Porret, Helv. chim. Acta, **27**, 1321 (1944). [5] П. В. Зимаков, Хим. наука и пром., **2** № 1, 26 (1957). [6] П. В. Зимаков, ЖФХ, **29**, № 3, 496 (1955); Вопросы хим. кинетики, катализа и реакцион. способности, Изд., АН СССР, 1955, стр. 838. [7] П. В. Зимаков, Л. М. Коган, ЖПХ, **31**, 613 (1958). [8] К. Красуский, Журн. Русск. физ.-хим. общ., **34**, 537, 556 (1902); Исследование изомерных превращений, совершающихся при участии органических окисей. Диссертация, СПб., 1902. [9] П. В. Зимаков, Окись этилена, М., 1946, стр. 38. [10] C. C. Price, Mechanisms of Reactions at Carbon — Carbon Double Bonds, N.-Y., 1946, p. 35; R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3364 (1948); G. H. Alt, D. H. Barton, J. Chem. Soc., **1954**, p. 1356. [11] G. O. Curme, F. Johnston, Glycols, N.-Y., 1952, p. 17, 204. [12] А. Е. Фаворский, Журн. Русск. физ.-хим. общ., **38**, 741 (1906). [13] W. Reppe, O. Schlichting, K. Kloger, T. Toepel, Ann., **560**, 1 (1948); Химия ацетилена, сборн., ИЛ, 1954, стр. 82. [14] Л. М. Коган, ЖПХ, **31**, 1437 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЯ

Л. А. КАЗИЦЫНА, Б. В. ЛОКШИН и Ник. А. НЕСМЕЯНОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ФЕРРОЦЕНОВ. К ВОПРОСУ О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОЛЕКУЛЕ ФЕРРОЦЕНА

(*Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 II 1959*)

Недавно было показано, что взаимное влияние заместителей эффективно передается через всю систему ферроцена из цикла в цикл ([1-3]). Этот вывод был сделан на основании сравнения констант диссоциации ферроценкарбоновых кислот типа $Y\text{-}C_5H_4 — Fe — C_5H_4 — COOH$. При этом по своему действию заместители располагались в следующий ряд:

$$C_4H_9 < C_2H_5 < H < COOCH_3 \leqslant COCH_3 < CN < SO_2NH_2 < SO_2F, \qquad (1)$$

где справа от водорода находятся заместители, повышающие константу диссоциации карбоксила, а слева — понижающие ее.

В и.-к. спектрах взаимное влияние заместителей в системе ферроцена может проявиться в изменении частот заместителя в одном кольце под влиянием различных заместителей во втором кольце молекулы. Вследствие того что частоты карбоксильной группы в высокой степени характеристичны, мы имели возможность провести для указанного выше ряда спектроскопические исследования в и.-к. области, распространив исследование и на эфиры ферроценкарбоновых кислот, имеющих в другом циклопентадиенильном кольце различные заместители.

Спектры указанных соединений в области призмы NaCl, полученные для пасты вещества в вазелиновом масле, приведены в табл. 1.

Однако данные по C=O частотам в твердом состоянии мало пригодны для сопоставления. В твердом состоянии частоты смещены за счет межмолекулярного диполь — дипольного взаимодействия молекул в кристаллической решетке, что наиболее сильно сказывается на частотах таких полярных групп, как карбонильная. Сильное межмолекулярное взаимодействие может значительно исказить картину, обусловленную внутримолекулярным взаимодействием. Кроме смещения частот межмолекулярное взаимодействие приводит иногда к их расщеплению. Так, в соединениях 1 и 9 наблюдено по три полосы поглощения, хотя в первом соединении имеется только одна группа C=O, а во втором — две. Подобное расщепление наблюдается и для соединений 6, 7 и 14 табл. 1; это значительно затрудняет отнесение частот.

Для того чтобы избавиться от дополнительных эффектов, вызываемых межмолекулярным взаимодействием, мы сняли и.-к. спектры исследуемых соединений в растворе. Несмотря на то, что наиболее подходящим растворителем явился бы в нашем случае четыреххлористый углерод (вследствие своей неполярности и малого взаимодействия с растворенным веществом), мы вынуждены были применить хлороформ, так как в первом большинство изучаемых соединений плохо растворимо. В табл. 2 приведены частоты колебаний группы C=O для соединений в твердом состоянии и растворах.

Таблица 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$COOCH_3$ Ф SO_3CH_3	$COOCH_3$ Ф SO_2F	$COOCH_3$ Ф SO_2Cl	$COOCH_3$ Ф $COCH_3$	$COOCH_3$ Ф COC_2H_7	$COOCH_3$ Ф	$COOCH_3$ Ф $COOCH_3$	$COOCH_3$ Ф COOH	$COOCH_3$ Ф C_4H_9	COOH Ф SO_2F	COOH Ф SO_2NH_2	COOH Ф CN	COOH Ф $COCH_3$	COOH Ф COOH	COOH Ф C_2H_5	COOH Ф C_4H_9	**COOH Ф**	$COOCH_3$ Ф C_2H_5
832 и. 854 с. 866 с. 898 ср.	844 и. 862 с. 880 с. 896 ср.	830 и. 840 с. 852 с. 870 ср. 894 и.	822 и. 840о.и. 883 ср. 894 и.	830 ср. 842 ср. 849 о.с. 876 ср. 885 о.и.	820 ср. 839 ср.	823 ср. 838 и. 896 и.	830 ср. 899 ср.	800 822 } и. 894 и.	806 с. 828 и. 842 с. 856 с. 866 с. 896 ср.	830 и. 878 с.	822 и. 864 ср.	826 о. и. 852 о. и. 894 ср.	878 с.	811 и.	817 о. и. 866 ср.	805 с. 834 о. и.	814 876 } ср.
912 ср. 968 и.	904 с. 918 с. 964 и.	920 ср. 960 о.и.	906 о.с. 921 с. 940 о.с. 974 о.и.	904 ср. 972 ср.	958 ср.	913 и. 968 ср.	917 ср. 972 ср.	920 ср. 958 964 } и.		914 ср.	920 ср. 946 ср.	910 о. с. 970 ср.	918 ср.	911 и. 935 ср.	916 927 } и.	928 ср. 938 ср.	900 ср. 970 и.
1034 и. 1056 с. 1062 с.	1024 и. 1038 с. 1056 с. 1072 с.	1024о.и. 1034о.и. 1062 ср.	1035 ср. 1052 ср. 1072 и.	1034о.и. 1064 ср. 1077 ср.	1005 ср. 1031 с.	1031 ср. 1064 ср.	1040 с.	1020 1022 } и.	1034 ср. 1056 с. 1062 с.	1024 ср. 1060 ср.	1021 и.	1021 и. 1030 и. 1064 с.	1030 ср. 1054 с.	1024 и.	1026 и.	1008 и. 1031 и, 1055 ср.	1028 ср.
1148 о. и. 1168 ср. 1198 и.	1150о.и. 1172 с.	1144о.и.	1120 и. 1154о.и.	1153о.и.	1108 ср. 1143 и. 1194 и.	1146о.и. 1194 ср.	1154 1165 } ср.	1184 1190 } и.	1146 ср. 1170 и.	1141 и. 1172 с. 1196 с.	1159о.и. 1168 ср.	1144 о. и.	1170 и.	1163 и.	1109 с. 1162 и. 1188 о.с.	1109 и. 1128 с. 1160 о.и. 1194 с.	1142 о. и. 1192 ср.
1222 с. 1282 о. и.	1202 с. 1226 и. 1282о.и.	1204о.и. 1282о.и.	1288 и.	1278о.и.	1279о.и.	1282о.и.	1290о.и.	1264 1280 } и.	1220 и.	1224 с.	1212 с. 1231 ср. 1292о.и.	1210 с. 1252 о.и. 1290 о.и.	1218 с.		1212 с.	1283 и.	1280 о.и.
1300 о.и. 1380 и.	1348 с.	1388о.и.		1344 с.	1341 ср. 1365 с. 1376 и. 1396 ср.			1370 и.	1304 и. 1340 с. 1384 ср.	1312 и. 1352 и. 1384 ср.	1381о.и.	1382 о.и.	1382 и.		1376 и. 1397 ср.	1341 ср. 1374 ср. 1396 ср.	1378 ср.
1404 ср. 1466 о.и. 1482 о.и.	1408о.и. 1464о.и.	1472о.и.	1466 и.	1400 с. 1460о.и.	1460о.и.	1464о.и.	1410о.с. 1484 ср.	1454 1460 } и.	1410 и. 1454 с. 1486 и.	1472 и. 1486 и.	1462о.и.	1466 о.и.	1470о.и.	1461 о.и.	1462 о.и.	1470 о.и.	1464 о.и.
1662 о.и. 1678 и.			1663 и.	1663о.и.	1660о.и.	1651 } о.и.	1686 и.	1696о.и	1688 и.	1555 ср. 1656 1676 } и.	1663о.и.	1644 о.и. 1690о.с.	1660 1686 } и.	1663 о.и.	1666 о. и.	1649 о.и.	1514 с. 1654 пл.
1718 и.	1718о.и.	1724о.и.	1716 и.	1716о.и.	1708о.и.	1707	1722 и.	1712о.и.				1722 о.н.	1700 и.				1718 о.и.

Примечание. Поглощение в области 1380—1460 $см^{-1}$ может быть обусловлено поглощением вазелинового масла.

Обозначения: 1. и. — интенсивный, с.— слабый, о. и. — очень интенсивный, о. с. — очень слабый, ср. — средний, пл. — плечо. 2. Фигурные скобки обозначают, что полосы частично сливаются.

Из табл. 2 видно, что частота карбонильной группы изменяется при переходе от твердого состояния к раствору. Расщепление частот, наблюдаемое в твердом состоянии для растворов, снимается, хотя в соединении 8 одна из карбоксильных полос все-таки размыта, что вероятно объясняется взаимодействием с растворителем.

Таблица 2

№№	Вещество	$\nu_{C=O}$ $см^{-1}$ в растворителях		$\nu_{C=O}$ $см^{-1}$ паста в вазелиновом масле
		CCl_4	$CHCl_3$	
1	$SO_3CH_3ФCOOCH_3$	1723	1723	1662—1687, 1717
2	$SO_2FФCOOCH_3$	1730	1722	1718
3	$SO_2ClФCOOCH_3$	1731	1718	1724
4	$CH_3OCФCOOCH_3$	1678, 1722	1676, 1716	1663, 1718
5	$C_3H_7OCФCOOCH_3$	1679, 1718	1676, 1715	1663, 1716
6	$CH_3OOCФCOOCH_3$	1730	1712	1651, 1707
7	$ФCOOCH_3$	1730	1712 разм.	1654, 1704
8	$HOOCФCOOCH_3$	—	1678, 1696—1708 разм.	1686, 1722
9	$H_9C_4ФCOOCH_3$	1704—1712	1696—1704	1696—1712
10	$SO_2FФCOOH$	—	1704	1688
11	$NH_2SO_2ФCOOH$	—	1704	1656
12	$CNФCOOH$	—	1692	1663
13	$CH_3COФCOOH$	—	1663 плечо, 1682	1640, 1718
14	$HOOCФCOOH$	—	—	1660, 1686—1700 разм.
15	$C_2H_5ФCOOH$	1682	1672	1663
16	$C_4H_9ФCOOH$	1682	1672	1666
17	$ФCOOH$		1682	1649
	$CH_3OOCФC_2H_5$	1718	1707	1718

Примечание. В случае кетокислот и кетоэфиров более низкое значение частоты относилось к кетонному карбонилу, а более высокое — к кислотному или эфирному. В случае моноэфира и эфироамида ферроцендикарбоновой кислоты более высокое значение частоты было приписано эфирной группе (2).

Сравнение частот C=O-группы исследуемых соединений в растворе хлороформа показывает, что частота карбонильной группы под влиянием заместителей в другом кольце изменяется в значительной степени: так, для эфиров ферроценкарбоновой кислоты в том случае, когда второй заместитель SO_3CH_3 ν_{CO}= 1723 $см^{-1}$, а для C_4H_9 = 1696 — 1704 $см^{-1}$; для кислот при SO_2F ν_{CO}= 1704 $см^{-1}$ и 1672 $см^{-1}$ для C_2H_5 и C_4H_9. Из табл. 2 также явствует, что увеличение электрофильности заместителя повышает частоту C=O-связи карбоксила (и карбометоксила), расположенного в другом цикле молекулы ферроцена и, в соответствии с этим, заместители можно расположить в приведенные ниже ряды:

по влиянию на карбоксил:

$$C_4H_9 = C_2H_5 < COOCH_3 < COCH_3 < CN < SO_2NH_2 = SO_2F, \quad (2)$$

по влиянию на карбометоксил:

$$C_4H_9 < C_2H_5 < COOH < COOCH_3 < COC_3H_7 = COCH_3 < SO_2Cl < SO_2F = SO_3CH_3. \quad (3)$$

Эти ряды находятся в хорошем согласии друг с другом и с рядом заместителей, выведенном на основании сравнения констант диссоциации ферроценкарбоновых кислот. Исключением является положение полосы поглощения незамещенных кислот и эфиров, которая находится при 1712 $см^{-1}$ для эфира и при 1682 $см^{-1}$ для кислоты, т. е. водород располагается в ряду между группами CH_3CO и CH_3OOC; в то время как в ряду заместителей, выведенном на основании констант диссоциации кислот, водород располагается между алкилами и $COOCH_3$-группой. Объяснения этому мы пока не нашли.

Несмотря на это расхождение, и.-к. спектры подтверждают вывод о том, что влияние заместителей передается из одного цикла молекулы ферроцена в другой ее цикл, причем влияние заместителей на карбонильную частоту карбоксила (соответственно карбометоксила) носит в основном тот же характер, что и на диссоциацию карбоксильной группы, т. е. повышение характеристической частоты C=O-связи симбатно увеличению константы диссоциации соответствующей кислоты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ник. А. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, **115**, № 3, 518 (1957).
[2] Ник. А. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, **120**, № 6, 1267 (1958).
[3] Ник. А. Несмеянов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, № 5.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЯ

Академик И. Л. КНУНЯНЦ, Э. Г. БЫХОВСКАЯ и В. Н. ФРОСИН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ φ-ОЛЕФИНОВ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Среди многочисленных реакций присоединения к перфторолефинам нуклеофильных реагентов присоединение гидроксиламина оставалось неизученным. Как и следовало ожидать, гидроксиламин легко присоединяется к Ф-пропилену и φ-изобутилену; экзотермическая реакция легко наступает при пропускании Ф-пропилена (или φ-изобутилена) в спиртовой (или эфирный) раствор гидроксиламина уже при низкой температуре (при 0° в случае Ф-пропилена и при —50° в случае φ-изобутилена). Первоначально образующиеся продукты присоединения гидроксиламина к φ-олефинам нестойки и самопроизвольно в процессе реакции отщепляют фтористый водород, превращаясь во фторангидриды гидроксамовых кислот соответствующих 2-моногидроперфторкарбоновым кислотам. Выделяющийся фтористый водород связывается гидроксиламином

$$CF_3CF=CF_2 + NH_2OH \rightarrow [CF_3CFHCF_2NHOH] \xrightarrow{-HF} CF_3CFHC(F)=NOH$$

$$HF + NH_2OH \rightarrow NH_2OH \cdot HF.$$

Образующиеся фторангидриды 2-гидроперфторпропиогидроксамовой и гидроперфторизобутирогидроксамовой кислот были выделены в виде комплексов со спиртом или эфиром (в зависимости от применявшегося растворителя)

Полученные соединения — бесцветные прозрачные жидкости с резким запахом; нерастворимы в воде и хорошо растворяются в обычных органических растворителях. При кипячении с водным раствором бикарбоната натрия они дают положительную реакцию с хлорным железом на гидроксамовую кислоту. Строение этих соединений доказывалось следующими превращениями.

$CF_3CFHC(F)(NOH)\cdot CH_3OH$ (I)

$[(CF_3)_2CFHC(F)(NOH)]_2\cdot CH_3OH$ (III)

$[CF_3CFHC(F)(NOH)]_2(C_2H_5)_2O$ (II)

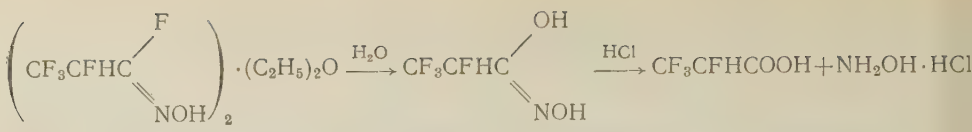
$[(CF_3)_2CFHC(F)(NOH)]_2\cdot(C_2H_5)_2O.$ (IV)

1. Комплекс фторангидрида 2-гидроперфторпропиогидроксамовой кислоты с серным эфиром подвергался гидролизу водой, соляной ($d = 1{,}19$) и серной кислотой ($d = 1{,}84$). В первом случае была выделена с 25% выходом ранее не описанная 2-гидроперфторпропиогидроксамовая кислота — бесцветные кристаллы с температурой плавления 98—99°.

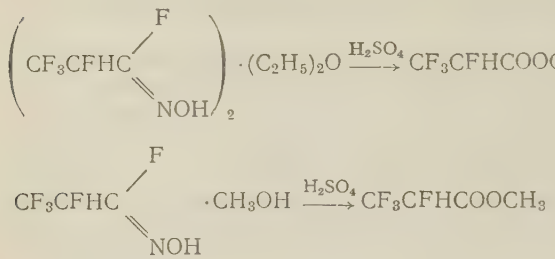
$$[CF_3CFHC(F)(NOH)]_2\cdot(C_2H_5)_2O \xrightarrow{H_2O} CF_3CFHC(OH)(NOH)$$

Та же кислота была получена из метилового эфира 2-гидроперфторпропионовой кислоты и гидроксиламина. Смешанная проба плавления гидроксамовых кислот, полученных этими способами, депрессии не показывает.

Гидролиз концентрированной HCl приводит к образованию 2-гидроперфторпропионовой кислоты (идентифицирована по амиду)



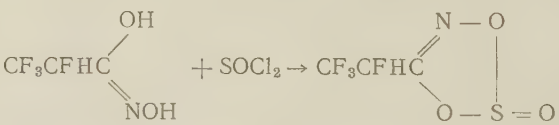
При действии конц. H_2SO_4 идет своеобразная реакция этерификации



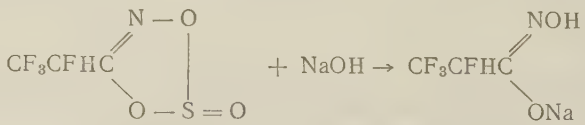
с образованием эфиро 2-гидро-φ-пропионовой кис лоты. Физические констан ты метилового и этилового эфиров и полученного и них амида совпадают с опи санными ранее ([1]).

2. В результате реак ции между эфирным ком плексом 2-гидроперфтор пропиогидроксамовой кислоты и спиртовым раствором метилата натрия бы ли выделены метиловый эфир 2-гидроперфторпропионовой кислоты и фтори стый натрий, что подтверждает наличие в соединении галоидангидридног фтора. Эфирный и спиртовой комплексы фторангидрида 2-гидроперфтор изобутирогидроксамовой кислоты при гидролизе конц. HCl дают с хороши выходом 2-гидроперфторизобутирогидроксамовую кислоту $(CF_3)_2CHC(OH)=NOH$ (т. пл. 119,5—120). Полученные комплексы различаются по прочно сти. Так, если реакционную смесь после пропускания φ-пропилена чере спиртовой раствор гидроксиламина сразу подвергнуть разгонке, то выде ляется комплекс фторангидрида 2-гидроперфторпропионовой кислоты с спиртом. Если же реакционную смесь перед разгонкой разбавить серны эфиром, то основным продуктом реакции явится комплекс фторангидрид с эфиром; таким образом происходит вытеснение спирта эфиром.

Полученные гидроксамовые кислоты легко перегоняются в вакууме при нагревании с тионилхлоридом они отщепляют две молекулы хлористо го водорода, образуя циклические соединения:



Последнее при действии щелочи отщепляет сернистый газ, давая соль ги роксамовой кислоты



Экспериментальная часть

1. Взаимодействие гидроксиламина с φ-пропиленом. а) В 4-горлую ко бу, снабженную мешалкой, термометром, газоподводящей и газоотводяще трубками, помещали 33 г (1 моль) свежеприготовленного раствора гидроксил амина в 250 мл метанола и при перемешивании и охлаждении льдом проп скали φ-пропилен. Выпавший фторгидрат гидроксиламина отфильтров вали и фильтрат разгоняли при уменьшенном давлении. Спиртовой комплек фторангидрида α-моногидроперфторпропиогидроксамовой кислоты (I)— бе цветная жидкость с неприятным резким запахом. Т. кип. 37,5—38,5°/50 мм Выход 48% (на φ-пропилен). d_4^{22} 1,3820; n_D^{22} 1,3294; $MR_{D\text{найд}}$ 28,7 $MR_{D_{\text{выч}}}$ 28,76.

Найдено %: C 23,97; N 7,14; F 48,01
$CF_3CFHCF{=}NOH{\cdot}CH_3OH$. Вычислено %: C 24,63; N 7,19; F 48,70

соединении найдено 2 подвижных атома водорода.

б) В суспензию 14 г свободного гидроксиламина в 100 мл сухого эфира при перемешивании и охлаждении льдом барботировался φ-пропилен. Выпавший фторгидрат гидроксиламина отфильтровывался и остаток разгонялся при уменьшенном давлении. Полученный эфирный комплекс фторангидрида α-моногидроперфторпропиогидроксамовой кислоты (II) — резко пахнущая бесцветная жидкость. Т. кип. 34—35°/50 мм. Выход 67%. d_4^{22} 1,3415; n_D^{22} 1,3335; $MR_{D_{найд}}$ 30,64; $MR_{D_{выч}}$ 31,56.

Найдено %: C 29,90; N 7,25; F 46,90

$[CF_3\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}FHC{=}NOH]_2(C_2H_5)_2O$. Вычислено %: C 30,00; N 7,04; F 47,50

соединении найден один подвижный атом водорода.

2. 5 г фторангидрида (II) и 30 мл воды нагревали при перемешивании на кипящей водяной бане. После упаривания реакционной массы в вакууме получены белые чешуйчатые кристаллы. Т. пл. 98—99° (из хлороформа). Кристаллы хорошо растворимы в воде и спирте, слабо в эфире и хлороформе. Водный раствор дает с хлорным железом характерное для гидроксамовых кислот красное окрашивание.

$$CF_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}FHC{=}NOH$$

Найдено %: N 8,69; F 46,72. $CF_2CFHC{=}NOH$. Вычислено %: N 8,63; F 47,20

3. 8 г фторангидрида (II) нагревали с 15 мл конц. HCl в течение двух часов при 100°. Полученный раствор эстрагировался эфиром, эфир промывался раствором бикарбоната натрия, водой и сушился хлористым кальцием. Остаток после отгонки эфира перегонялся при 135—137°, d_4^{22} 1,4590; n_D^{22} 1,3275. Молекулярный вес определялся титрованием щелочью, найдено 163,5; вычислено 164.

Найдено %: F 46,50. $CF_3CFHCOOH{\cdot}H_2O$. Вычислено %: F 46,34

Полученный из этой кислоты амид не давал депрессии в смешанной пробе плавления с образцом амида α-моногидроперфторпропионовой кислоты, приготовленного другим путем.

4. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 28 г конц. H_2SO_4 и 1 г истолченного стекла; в капельной воронки осторожно прибавлялось 21 г фторангидрида (II). Смесь нагревалась в течение 20 мин. на кипящей водяной бане. При перегонке собрана фракция, кипящая в интервале 105—120°/745 мм. После промывания водой и повторной перегонки получено 12 г бесцветной прозрачной жидкости с приятным запахом, не содержащей азота. Т. кип. 106—107°. d_4^{23} 1,2850; n_D^{23} 1,3268. Константы полученного соединения хорошо совпадают с литературными данными для этилового эфира α-моногидроперфторпропионовой кислоты; при действии аммиака образуется амид с т. пл. 57—58°, который не дает депрессии со специально приготовленным образцом.

5. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 14,5 г фторангидрида (I) и 20 г конц. H_2SO_4. Смесь в течение 20 мин. нагревалась на кипящей водяной бане. При перегонке собрано 10,5 г бесцветной жидкости с т. кип. 99—100°. После промывания водой и повторной перегонки т. кип. 93—95°. d_4^{17} 1,3950; n_D^{17} 1,3212. Константы полученного вещества близки к константам метилового эфира α-моногидроперфторпропионовой кислоты. Действием аммиака получен амид, т. пл. которого не дает депрессии в смешанной пробе плавления со специально приготовленным образцом амида α-моногидроперфторпропионовой кислоты.

6. Взаимодействие гидроксиламина с φ-изобутиленом. а) Спиртовой комплекс фторангидрида α-моногидроперфторизобутирогидроксамовой кислоты (III) получали аналогично (I). Фторангидрид (III) — бесцветная прозрачная жидкость с неприятным запахом. Т. кип. 44—44,5°/80 мм, 105,5—106,5°/750 мм. d_4^{22} 1,5560; n_D^{22} 1,3190; $MR_{\text{найд}}$. 29,10, $MR_{\text{выч}}$ 30,09

Найдено %: C 22,88; H 1,26; N 6,42; F 58,50

$[(CF_3)_2\overset{F}{\overset{|}{C}}HC{=}NOH]_2{\cdot}CH_3OH$. Вычислено %: C 23,55; H 1,14; N 6,11; F 58,10

б) Эфирный комплекс фторангидрида α-моногидроперфторизобутирогидроксамовой кислоты (IV) получался аналогично фторангидриду (II). Фторангидрид (IV) — бесцветная резко пахнущая жидкость, т. кип. 113—114°/745 мм. Выход 58%. d_4^{19} 1,4170, n_D^{19} 1,3261; $MR_{\text{найд}}$ 35,60, $MR_{\text{выч}}$ 36,1.

Найдено %: F 53,35.

$[(CF_3)_2\overset{F}{\overset{|}{C}}HC{=}NOH]_2{\cdot}(C_2H_5)_2O$. Вычислено %: F 53,20.

7. При нагревании фторангидрида (III) с конц. HCl (опыт проводился аналогично опыту № 3) получена α-моногидроперфторизобутирогидроксамовая кислота. Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, с хлорным железом дают положительную реакцию на гидроксамовую кислоту. Т. пл. после возгонки в вакууме 119,5—120°.

Найдено %: N 6,83; F 53,31

$(CF_3)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HC{=}NOH$. Вычислено %: N 6,63; F 54,01.

8. В колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещалось 20 мл сухого серного эфира, 10 г фторангидрида (II) и несколько капель фенолфталеина. Из капельной воронки добавлялся раствор метилата натрия в метаноле до появления розовой окраски. Реакционная смесь разгонялась в вакууме. После отгонки эфира и спирта перегонялось вещество, по своим константам отвечающее метиловому эфиру α-моногидроперфторпропионовой кислоты. Т. кип. 94—95°/740 мм; d_4^{22} 1,3340; n_D^{22} 1,3207. Полученный эфир переведен в амид, смешанная проба плавления которого не дает депрессии со специально приготовленным образцом амида α-моногидроперфторпропионовой кислоты.

9. В колбу с обратным холодильником помещалось 4 г α-моногидроперфторпропиогидроксамовой кислоты и 12 мл сухого бензола. При нагревании на кипящей бане прикапывалось 3,2 г хлористого тионила. Наблюдалось выделение хлористого водорода. После отгонки бензола перегонялась бесцветная резко пахнущая жидкость с т. кип. 56—56,5°/57 мм, d_4^{22} 1,6650, n_D^{22} 1,3737.

Найдено %: C 17,12; H 0,30; N 6,68; F 37,14; S 15,51
$C_3HF_4O_3NS$. Вычислено %: C 17,36; H 0,48; N 6,76; F 36,65; S 15,45

10. Реакция проводилась так же, как и в предыдущем опыте. Из 4 г α-моногидроперфторизобутирогидроксамовой кислоты получено 2,3 г бесцветной жидкости с т. кип. 55°/40 мм, d_4^{20} 1,6710, n_D^{20} 1,3580.

Найдено %: C 44,45; N 6,02; S 12,40
$C_4HF_6O_3NS$. Вычислено %: C 44,30; N 5,45; S 12,45.

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 11,1356 (1956).

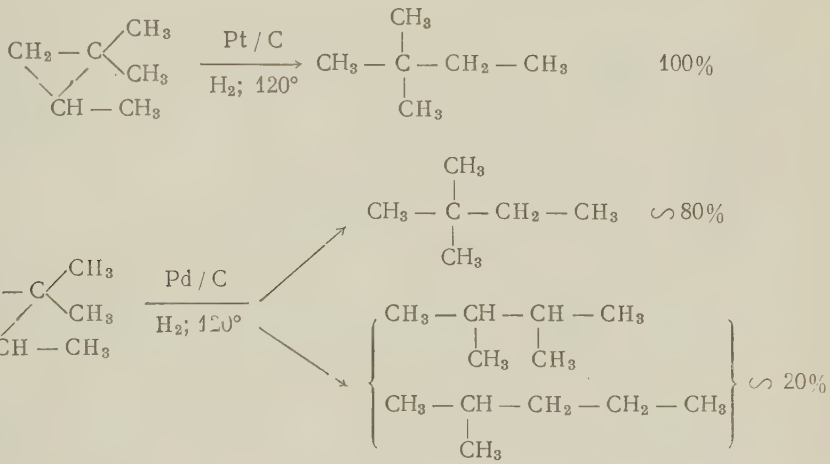
Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЯ

М. Ю. ЛУКИНА, С. В. ЗОТОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИЛЦИКЛОПРОПАНОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННЫХ НА БЕЗЗОЛЬНЫЙ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

Недавно мы показали, что гидрирование алкилциклопропанов в присутствии платинированного угля проходит иначе, чем в присутствии палладированного (1)



В первом случае и при 120° и при 220° имеет место только гидрогенолиз трехчленного цикла, во втором — кроме этой реакции идет изомеризация алкилциклопропана в олефины с последующим присоединением к ним водорода. С повышением температуры до 220° количество продуктов побочной реакции в катализате возрастает до 40%.

Эта побочная реакция может идти или за счет палладия, если он способен, в противоположность платине, вызывать изомеризацию трехчленного цикла, или за счет носителя — угля, который, как мы показали (2), не инертен в этой реакции. Если справедливо последнее предположение, остается неясным, почему это свойство угля проявляется в случае палладиевого катализатора и не проявляется в случае платинового, и не является ли это следствием меньшей активности палладия в реакции гидрогенолиза, как мы предположили ранее (1).

Таким образом, задача сводилась к тому, чтобы исследовать и сравнить свойства самих металлов — платины и палладия — в условиях изомеризации и гидрогенолиза алкилциклопропанов, исключив влияние носителя. Проще всего было бы использовать для этих целей металлы в виде черней, однако оказалось, что поверхность таких катализаторов настолько мала, что нужны или очень большие количества металла, или значительно более жесткие условия проведения реакций.

Так, платиновая и палладиевая черни вовсе не вызывали реакции гидрогенолиза алкилциклопропанов при 120°. Таким образом, следовало по-

добрать носитель, обладающий достаточной поверхностью, но инертный в отношении изомеризации трехчленного цикла.

Силикагель, алюмосиликат, кизельгур и пемза для этой цели не подходили, так как все эти вещества, подобно активированному углю, способны изомеризовать трехчленный цикл ([3]).

Инертным веществом в интервале температур до 220° оказался беззольный активированный уголь, приготовленный нами обугливанием сахара. Его поверхность (240 м²/г) меньше поверхности активированного угля, употреблявшегося нами во всех предыдущих работах (480—540 м²/г), но, как показали опыты, достаточна для сравнения свойств нанесенных на него металлов. При пропускании через такой уголь при 220° алкилциклопропаны не претерпевали никаких изменений.

На основе такого угля готовились 20% платиновый и палладиевый катализаторы. Опыты в отсутствие водорода (изомеризация) проводились при температуре 220°, принятой в наших работах ([1, 2, 3]) в качестве оптимальной. Было найдено, что свойства алкилциклопропанов не менялись после контакта с обоими катализаторами и катализаты не содержали непредельных. Таким образом оказалось, что ни платина, ни палладий в этих условиях изомеризации трехчленного цикла не вызывают.

Опыты в присутствии водорода проводились с 1,1,2-триметилциклопропаном при температуре 120°, при которой гидрирование на исследуемых катализаторах проходило не полностью, что позволяло сравнить их активность. Было найдено, что изомеризация не имела места; в случае платинового катализатора гидрогенолиз проходил на 65%, а в случае палладиевого— на 50%; это указывает на меньшую активность палладия как катализатора гидрогенолиза трехчленного цикла.

Возвращаясь к катализаторам, упомянутым в начале статьи, мы можем считать доказанным, что изомеризацию в случае палладированного угля вызывает не металл, а носитель, различие же действия двух катализаторов в условиях гидрирования зависит от относительной активности платины и палладия, как катализаторов гидрогенолиза. В случае более активного металла скорость реакции гидрогенолиза настолько превышает скорость изомеризации, вызываемой носителем, что влияние носителя не сказывается вовсе. В случае менее активного металла скорости обеих реакций конкурируют, и наряду с гидрогенолизом идет побочная реакция, вызываемая носителем.

Экспериментальная часть

Катализаторы. Платиновая и палладиевая чернь готовились по методике Зелинского ([4]).

Беззольный уголь Сахар трижды перекристаллизовывался из спирта, сушился и небольшими порциями обугливался в фарфоровом

Таблица 1

Углеводород	Т. кип., °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка, °С
Этилциклопропан	35,9	1,3786	0,6841	17,9
1,1,2-Триметилциклопропан	52,6	1,3862	0,6948	48,3
2-Метилпентан ([5])	60,27	1,3714	0,65315	74,6
2,2-Диметилбутан ([5])	49,7	1,3687	0,64916	81,2
2,3-Диметилбутан ([5])	57,9	1,37495	0,66164	71,9

тигле в муфельной печи при 800—900°. Активирование угля проводилось в токе углекислого газа при 600° во вращающейся кварцевой трубке, обо-

еваемой круглой муфельной печью. Зольность угля 0,05%, поверхность пределена йодометрически) 240 м²/г.

Платинированный и палладированный уголь 0%) приготавливались нанесением металлов на беззольный уголь по методике Зелинского ([1]); в 10 мл катализатора содержалось около 0,6 г Pt или Pd.

Каталитические опыты проводились в условиях, описанных ранее ([1, 2, 3]). Объемная скорость пропускания углеводородов во всех случаях была 0,2 $ч^{-1}$. Свойства алкилциклопропанов, использованных в работе, а также свойства парафинов, которые могут образоваться при гидрировании 1,1,2-триметилциклопропана, приведены в табл. 1. Опыты по изучению поведения алкилциклопропанов на различных катализаторах в отсутствие водорода (в токе азота) при температуре 220° приведены в табл. 2.

Таблица 2

Углеводород	Катализатор	Свойства катализата		
		содержание непредельных	n_D^{20}	d_4^{20}
1,1,2-Триметилциклопропан	Pt - чернь*	нет	1,3862	0,6948
То же	Pd - чернь	нет	1,3862	0,6950
Этилциклопропан	Беззольный уголь	следы	1,3789	0,6840
1,1,2-Триметилциклопропан	» »	нет	1,3864	0,6950
То же	Pt/ беззольный уголь	нет	1,3864	0,6951
» »	Pd/ беззольный уголь	следы	1,3862	0,6948

* Черни в количестве 2,7 г наносились на стеклянную вату, взятую в таком количестве, что катализатор занимал объем, примерно равный 10 мл. Остальные катализаторы брались в количестве 10 мл (около 3 г).

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что все исследованные катализаторы практически не вызывают изомеризации алкилциклопропанов.

Опыты по изучению поведения алкилциклопропанов на различных катализаторах в присутствии водорода проводились при температуре 120°. При этом константы 1,1,2-триметилциклопропана, пропущенного над платиновой и палладиевой чернью, совершенно не изменялись.

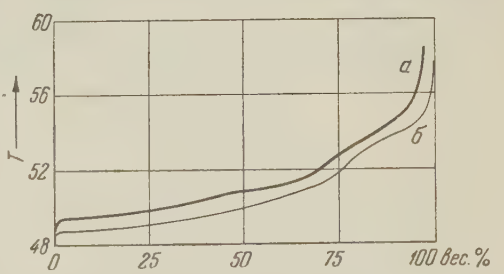


Рис. 1. *а* — катализат 1,1,2-триметилциклопропана на платинированном угле, *б* — катализат 1,1,2-триметилциклопропана, полученный на палладированном угле

В опытах с палладированным платинированным беззольным углем были получены катализаты, которые разгонялись на колонке, эффективностью в 40 т. т.; в качестве вытеснителя употреблялся н-гептан (n_D^{20} 1,3876; d_4^{20} 0,6835) в количестве 10 мл. Данные по разгонке катализата 1,1,2-триметилциклопропана, полученного в опыте с платинированным углем, приведены в табл. 3, в опыте с палладированным углем — в табл. 3 и на рис. 1.

Сравнение данных, приведенных в табл. 3, со свойствами углеводородов, приведенными в табл. 1, показывает, что в обоих случаях катализаты представляют собой смесь невошедшего в реакцию 1,1,2-триметил-

циклопропана и 2,2-диметилбутана. На отсутствие в катализате 2,3-диметилбутана и 2-метилпентана указывает понижение анилиновых точек по мере повышения температуры кипения фракций. Вычисление состава бинарных

Таблица 3

№ фракции	Количество, г	Т. кип., °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка, °С
С платинированным углем					
1	1,7	49,4—49,7	1,3692	0,6515	78,2
2	5,9	49,7—51,2	1,3722	0,6585	73,2
3	1,8	51,2—52,5	1,3819	0,6836	56,5
4	1,7	52,5—56,3	1,3830	0,6850	54,0
Потери	0,7				
С палладированным углем					
1	3,7	48,5—49,4	1,3700	0,6625	74,0
2	1,6	49,4—50,4	1,3740	0,6617	71,0
3	2,4	50,4—51,6	1,3821	0,6843	55,7
4	2,9	51,6—55,4	1,3828	0,6844	55,0
Потери	0,3				

смесей на основании аддитивности показателей преломления, удельных объемов и анилиновых точек показывает, что в случае платинированного угля гидрогенолиз прошел на 65%, а в случае палладированного — на 50%.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **116**, 793 (1957). [2] М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **114**, 792 (1957). [3] М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **123**, 105 (1958). [4] Н. Д. Зелинский, Собрание трудов, III, М., 1955, стр. 271. [5] F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Pittsburgh, 1953

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Ш. А. КАРАПЕТЯН, Е. И. ВАСИЛЬЕВА
и член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

РАЗДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСШИХ α, α, α, ω-ТЕТРАХЛОРАЛКАНОВ

При теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом образуются смеси теломеров, из которых в индивидуальном виде выделены и описаны α, α, α, ω-тетрахлоралканы, содержащие до 15 атомов углерода ([1], [2], [3]).

Нами изучены условия вакуумной ректификации высших тетрахлоралканов на колонке с елочной насадкой при давлении 0,2—0,5 мм и выделены в чистом виде теломеры, содержащие до 23 атомов углерода в молекуле.

Для ректификации мы применили колонку с наколкой типа «Звезда» ([4]), несколько измененной конструкции. Колонка, высотой 30 см и внутренним диаметром 14—16 мм, работала в пленочном режиме с полной производительностью (без отбора) 100—200 мл/час. или 60—100 капель/мин. Разделяющая способность колонки, определенная на смеси толуол — гептан при атмосферном давлении, равна 4—5 т.т. Ректификацию вели с непрерывным отбором при флегмовых числах 6—8 для тетрахлортридекана и более высших теломеров.

Гидравлическое сопротивление колонки незначительно, что позволяет вести разгонку при температуре жидкости в колбе на 25—35° выше температуры паров при разгонке многокомпонентных смесей и на 10—15° при повторной разгонке узких фракций.

Таблица 1

Константы высших тетрахлоралканов $Cl(CH_2)_nCCl_3$

Тетрахлоралканы	Темп.кип.* °С при 0,30 мм рт. ст.	d_4^{20}	Вязкость, 20°, сст	n_D^{20}	MR найд.	MR выч.	Найдено, % C	Найдено, % H	Найдено, % Cl	Вычислено, % C	Вычислено, % H	Вычислено, % Cl
C_{13}	130	1,1166	14,61	1,4801	81,94	81,69						
C_{15}	149	1,0935	19,65	1,4795	90,94	90,93						
C_{17}	166	1,0773	21,89	1,4795	99,63	100,17	53,78 53,89	8,31 8,18		53,98	8,53	
C_{19}	181	1,0546	29,30	1,4795	109,30	109,41	56,24 56,04	8,73 8,69	34,85 35,20	56,14	8,93	34,90
C_{21}	194	1,0361	35,51	1,4790	118,89	118,65	58,05 57,92	9,22 9,11	32,42 32,35	58,06	9,28	32,65
C_{23}	207	1,0192	42,10	1,4784	128,44	127,88	59,84 59,88	9,18 9,30	30,61 30,54	59,74	9,59	30,67

* Приведены средние температуры кипения при давлении 0,25—0,35 мм рт. ст. с колебаниями ±2—4° в разных опытах.

Для выделения высших тетрахлоралканов применяли смесь теломеров, полученную на установке Калужского комбината синтетических и натуральных душистых веществ ([5]) при давлении 150 атм. и молярном соотношении этилена к четыреххлористому углероду около 20 : 1. Такая смесь содержала около

$$30\%\ C_5 + C_7,\quad 30\%\ C_9 + C_{11},\quad 12\%\ C_{13} + C_{15}\ \text{и}\ 28\%\ C^*_{>15}\ .$$

* α, α, α, ω-тетрахлоралканы здесь и далее обозначены по числу атомов углерода в молекуле как C_5, C_7 и т. д.

Техническая смесь теломеров, полученная в стальных реакторах, всегда содержит следы хлоридов металлов, которые ускоряют дегидрохлорирование тетрахлоралканов ([6]), особенно при температурах выше 160°. Нами най-

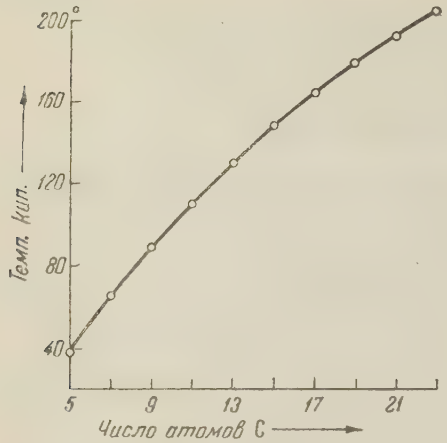


Рис. 1. Зависимость температуры кипения тетрахлоралканов при 0,25—0,35 мм от молекулярного веса

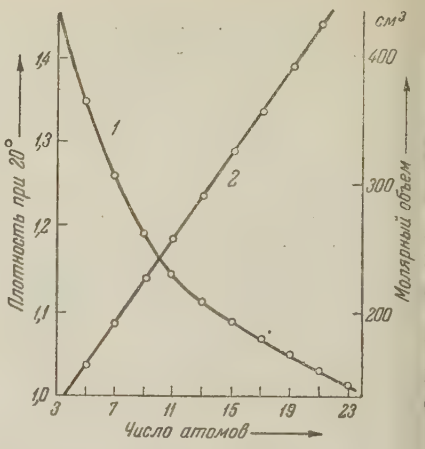


Рис. 2. Плотность (*1*) и молярные объемы (*2*) тетрахлоралканов в зависимости от молекулярного веса

дено, что кальцинированная сода, добавленная при перегонке в количестве до 5%, превращает хлориды металлов в менее активные основные соли, тем самым резко снижает скорость каталитического разложения тетрахлоралканов. Однако выделение теломеров выше C_{15} при ректификации технической смеси затруднительно даже с добавкой соды.

Поэтому, пользуясь различной растворимостью тетрахлоралканов в органических растворителях ([2]), мы извлекали этиловым спиртом и ацето-

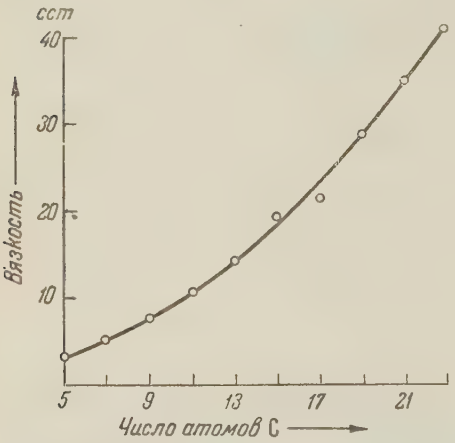


Рис. 3. Вязкость тетрахлоралканов

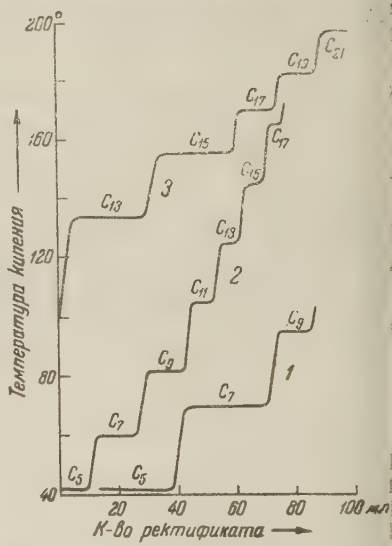


Рис. 4. Кривые ректификации смесей тетрахлоралканов при давлении 0,2-0,5 мм: *1* и *2* — исходные технические смеси, полученные в реакции теломеризации при 150 атм.: *1* — 4 моля, *2* — 10 молей этилена на 1 моль CCl_4; *3* — широкая фракция высших теломеров, выделенная ацетоном из реакционной смеси (150 атм., 20 молей этилена на 1 моль CCl_4)

ном (после отгонки C_5 — C_9) широкие фракции, содержащие теломеры до C_{17} и C_{25}, соответственно. Такие фракции, освобожденные от нерастворимых воскообразных теломеров и примесей, перегоняются с меньшим разложе-

ем. Эти широкие фракции были быстро перегнаны из колбы при давлении —0,3 мм рт. ст., собраны более узкие фракции, содержащие 3—4 компонента, которые и подвергались ректификации.

Для получения индивидуальных теломеров, описанных в табл. 1, вещества, выделенные при первичной ректификации, разгонялись вторично на же колонке.

Закономерности изменения температуры кипения для всего ряда тетрахлоралканов от C_5 до C_{23} видны на рис. 1. Точка для C_5 получена экстраполяцией прямолинейного графика $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$, построенного по точкам для $P = 2 — 100$ мм (T — абсолютная температура кипения).

На рис. 2 изображена графически зависимость плотностей и молярных объемов от молекулярного веса тетрахлоралканов.

Молярные объемы смесей тетрахлоралканов аддитивны в широком интервале, что неоднократно проверено нами на искусственных смесях и на смесях тетрахлоралканов, полученных при реакции теломеризации.

Вязкость тетрахлоралканов ранее была определена только для низших теломеров (7). Нами определена вязкость всего ряда тетрахлоралканов на вискозиметром Оствальда — Пинкевича при 20°. Результаты даны в табл. 1 и на рис. 3 *.

Для определения физических констант применялись узкие фракции тетрахлоралканов, собранные в 1—2° при разгонке смесей и широких фракций (кривые разгонки см. рис. 4) и вторично перегнанные на той же колонке**. Доказательством чистоты исследуемых веществ является то, что при контрольной разгонке они полностью перегонялись в 1° и их константы не изменялись.

Таблица 2

Высшие ω-хлоркарбоновые кислоты

Тетрахлоралканы	Гидролиз H_2SO_4		Гидролиз HNO_3	
	выход, % теор.	т. пл., °С	выход, % теор.	т. пл., °С
C_{11}	74	39	77	38
C_{13}	65	51	47	49—51
C_{15}	56	—	63	54—56
C_{19}	—	—	51	56
C_{21}	—	—	38	62

Из выделенных нами тетрахлоралканов с числом атомов углерода от до 21 при гидролизе серной и азотной кислотами в условиях, описанных работах ([3]) и ([5]), получены соответствующие ω-хлоркарбоновые кислоты показателями, приведенными в табл. 2.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc., **70**, (1948); W. Hanford, R. Joyce, Ам. пат. 2440800 (1948); Chem. Abstr., **42**, (1948). [2] А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **109**, № 4, 791 (1956). [3] А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. СССР, ОХН, **1955**, № 2, 224. [4] Б. А. Казанский и др., ЖОХ, **12**, 112 (1942); Т. Николаев, М. И. Розенгарт, Зав. лаб., **18**, № 2, 237 (1952). [5] Ш. А. Карапетян, Л. А. Пичугин, ДАН, **114**, 549 (1957). [6] А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 3, 988. [7] Г. Б. Оваки-н, М. А. Беспрозванный, А. А. Беэр, Хим. наука и пром., **2**, № 1, 13 (7). [8] Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, , 35.

* Определения проведены Л. М. Шуловым.
** Разгонки выполнены Ю. П. Чижовым.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИ

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. Г. ПЕТУХОВ и Б. Г. ЗАТЕЕ

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФЕНИЛ-РАДИКАЛОВ С БЕНЗОЛОМ

В свободно-радикальных реакциях в жидкой фазе очень большое зна ние имеет взаимодействие образующихся при диссоциации исходного с единения (R : R) радикалов (температура, свет и т. д.) со средой-раствор телем (X : S). Этот вопрос, несмотря на свою важность, стал изучаться тол ко в самое последнее время.

Во-первых, исходное вещество может давать с растворителем промеж точный комплекс [R : RX : S], который будет гомолитически распадать на RX и RS без выделения радикалов в свободном виде. Во-вторых, веще во [R : R] может быть сольватировано и при распаде его на радикалы, п следние взаимодействуют друг с другом в «клетке» без выхода в объем ра творителя. Наконец, радикалы могут вырваться из «клетки» в объем, обр зуя с растворителем промежуточный комплекс [R · X : S]. В этом случ радикалы могут вызывать цепные процессы. За счет перехода периферн ного атома растворителя X на радикал R может идти передача радикал

$$R\cdot + X:S \rightarrow R:X + S\cdot.$$

Особым случаем будет система, в которой R = S. Таким образом ра кал регенерируется и удлиняется кинетический срок его жизни.

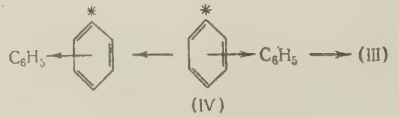
В настоящей работе мы исследовали взаимодействие фенилрадикал с бензолом, на примере ряда соединений, распадающихся гомополярно с в делением фенил-радикала. Для обнаружения реакции передачи радика необходимо было использовать метод меченых атомов. Мы использова для этой цели радиоуглерод C^{14}, который вводился как в исходное сое нение, так и бензол, т. е. изучали две системы: меченое диссоциирующ соединение + неактивный бензол и немеченое соединение + активн бензол. Можно предположить следующие три пути взаимодействия фени радикала с бензолом (I):

$$C_6H_5\cdot + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + H\cdot$$

$$C_6H_5\cdot + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_5\cdot \qquad (II)$$

$$C_6H_5\cdot + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\text{-}C_6H_6\text{-}H \qquad (III)$$

Реакция (I) маловероятна из-за термодинамических соображений, (вероятна, но экспериментально не подтверждена, (III) принята была м гими авторами ([2]) и получила в последнее время экспериментальное подтв ждение ([3]). Однако наличие процесса (III) не исключает реакцию (I Весьма вероятно, что первым актом взаимодействия будет образова π-комплекса (IV), который может переходить в σ-комплекс (III) или внут его будет идти передача радикала:



(IV)

№№ опытов	Взято в реакцию: вещество, распадающееся на радикалы: название	г	активность, имп/мин	общая активность, имп/мин	бензол: г	моль. отнош.	активность	Условия реакции: освещение, нагревание	добавки	температура, °С	время, час	Получено: дифенил: активность, имп/мин.	% фенильных групп из бенз.	бензол: активность, имп/мин.	общая активность, имп/мин.	% бензола из распавшегося вещества	примечание: выделенные из реакции вещества имели активность, имп/мин.
1	ДФР	3,0	—	—	27,0	40	663	$h\nu$	—	40	100	159	24,0	—	—	—	ДФР = 47
2	ДФР	0,7	7 373	$2,4 \cdot 10^6$	3,9	25,0	—	$h\nu$	—	40	30	4660	38,5	48	$1,9 \cdot 10^5$	7,9	
3	ДФР	0,9	—	—	16,0	90	2900	термо -	катал. Pt	170	17	30	1,0	—	—	—	
4	ДФР	2,0	—	—	18,0	45	725	термо -	катал. Cu	170	70	12	1,6	—	—	—	
5	ПБ	60,0	—	—	221,0	11,5	925	термо -	—	80	21	364	39,0	825	—	—	
6	ПБ	1,0	7 280	$3,9 \cdot 10^6$	3,5	10,0	—	термо -	—	80	8	5250	36,8	119	$3,0 \cdot 10^5$	9,3	
7	ПБ	1,5	—	—	158	300	1450	термо -	$Hg(OAc)_2$	80	8	680	47,0	—	—	—	C_6H_5HgCl = = 170
8	ПБ	2,4	—	—	128	150	1390	термо -	$Hg(OAc)_2$	80	8	647	47,0	—	—	—	C_6H_5HgCl = = 86
9	ПБ	1,7	—	—	10,3	18	1500	$h\nu$	—	40	167	140	9,3	—	—	—	
10	ПБ	1,7	3 190	$3,6 \cdot 10^6$	10,3	20	—	$h\nu$	—	40	270	3200	10,0	6	$4,3 \cdot 10^4$	1,2	
11	ТБС	3,0	—	—	14,5	50	1512	термо -	—	80	8	748	49,0	—	—	—	
12	ТБС	3,4	17 000	$2,2 \cdot 10^7$	6,6	16	—	термо -	—	80	8	7775	54,3	1	$4,9 \cdot 10^3$	0,1	
13	НАА	3,0	—	—	7,8	5	825	термо -	—	40	0,5	412	50,0	—	—	—	
14	НАА	1,5	2 000	$1,4 \cdot 10^6$	3,8	5	—	термо -	—	40	0,5	1520	47,2	7	$1,9 \cdot 10^4$	1,4	

Примечание. 1. В опытах 6 и 14 использовались ПБ и НАА, которые содержали радиоуглерод в бензольных ядрах. 2. В опыте 12 был взят ТБС, меченный C^{14} во всех положениях. 3. В опытах 2, 6, 10, 11, 14 — процент фенильных групп из бензола вычислен отнятием от ста процентов найденной активности. 4. Радиометрический анализ исходных продуктов и продуктов реакции проводился измерением активности счетчиком внутреннего наполнения двуокиси углерода, полученной сжиганием веществ. Ошибка измерения 3%; активность выражена в имп/мин.

Наличие процесса (II) нами было доказано на ряде примеров. В нача
это было показано на примере распада дифенилртути (ДФР) в дейтери
ванном бензоле ([1]) и позднее подтверждено ([5]) на бензоле, меченном С
Мы еще раз проверили эту реакцию, применив нагревание компонент
или облучение реакционной смеси. По полученным результатам как с ме
ной ДФР, так и растворителем — бензолом, ясно видно, что в основн
дифенил после фотореакции (табл. 1, опыты 1, 2) образуется за счет фени
ных групп ДФР, но частично входят фенилрадикалы бензола. В свою о
редь, часть фенильных групп ДФР переходит в бензол. Эти переходы про
всего можно объяснить наличием процесса (II). Весьма веским подтверж
нием этого положения является образование активной ДФР в опытах с р
падом ДФР в активном бензоле за счет взаимодействия π-комплекса (
с металлической Hg. Известно, что терморазпад ДФР, как и других мет
лоорганических соединений, сильно катализируется мелкораздробленны
металлами ([6]). Можно предположить, что такой распад идет на поверхно
металла. Нами был проведен опыт по распаду ДФР в бензоле с добавкой
(опыт 3) и Cu (опыт 4). В этом случае дифенил получался только за счет ДФ
Меченые фенил-радикалы димеризовались на поверхности металла и не
реходили в объем.

Другим источником фенил-радикалов явилась перекись бензоила (П
Реакция ПБ с бензолом, как известно, протекает более сложно, и в резу
тате реакции образуется смесь многих продуктов. Основной продукт ре
ции дифенил получается за счет фенил-радикалов перекиси бензола. Из оп
ных данных видно (опыт 5), что в нем все же превалируют радикалы из Г
Это также было отмечено ранее на примере дейтерированных соединен
([2]). Однако и здесь совершенно ясно можно видеть в опытах с меченой
в ядре ПБ, что часть фенил-радикалов ПБ переходит в объем в виде бен
ла (опыт 6), за счет реакции (II). Для более строгого доказательства эт
процесса мы использовали реакцию инициированного распада ацетата р
ти ([7]). Эта реакция в среде меченого бензола инициировалась ПБ (опы
7, 8). Хлористая фенилртуть, выделенная из продуктов реакции обраб
кой образующегося ацетата фенилртути, содержала весьма значитель
количество фенильных радикалов из бензола. Кроме того, в реакции
с бензолом отмечено было еще следующее обстоятельство. Как известно
работ Гелиссена и Германса ([8]), кроме дифенила при этой реакции по
чаются также небольшие количества других, более фенилированных сое
нений бензола: терфенил и кватерфенил. Предполагалось, что они являю
продуктами последующего фенилирования дифенила. Однако бросае
в глаза некоторое несоответствие в изотопном составе дифенила и ква
фенила. Последний точно соответствовал составу двух бензольных ядер
ПБ и двух из бензола, тогда как в дифениле несколько превалировали
нил-радикалы. Поэтому можно было допустить, что кватерфенил получа
не из дифенила его последующим фенилированием. Это можно было пр
рить экспериментально. В реакционную смесь вводился меченый ди
нил. Полученный в результате реакции кватерфенил был совершенно не
тивным. Механизм образования кватерфенила требует дальнейшего ис
дования.

Наконец, известно, что распад ПБ может быть также вызван действ
у.-ф. света. Проведенные нами опыты с мечеными соединениями показа
что при фотолизе ПБ в растворе бензола получается дифенил за счет фе
лов перекиси (опыты 9, 10). Присутствие небольшого количества фенил
групп в нем из бензола, вероятно, можно объяснить параллельно иду
но значительно более медленной термической реакцией. Таким обра
при действии света идет реакция:

$$\text{ПБ} \xrightarrow{h\nu} \text{ПБ}^{\ominus} \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + 2CO_2.$$

Далее мы аналогичным методом исследовали реакцию тетрабензо
свинца (ТБС) с бензолом. Как известно, четырехвалентные производ

свинца легко распадаются и переходят в двухвалентные. При таком распаде ТБС должны выделиться два бензоатных радикала, т. е. те же радикалы, как и при распаде ПБ. При нагревании ТБС в бензоле наблюдается выделение дибензоата свинца, CO_2 и образование дифенила и бензойной кислоты. Используя меченые соединения (опыт 11) можно было констатировать, что дифенил получается точно в пределах ошибки опыта из ТБС и бензола по общему уравнению:

$$Pb(OCOC_6H_5)_4 + C_6^*H_6 \rightarrow Pb(OCOC_6H_5)_2 + C_6^*H_5 - C_6H_5 + C_6H_5COOH + CO_2.$$

При использовании меченого ТБС не отмечался (опыт 12) переход фенил-радикалов в бензол.

Последним объектом в настоящей работе явился нитрозоацетанилид (НАА). Известно, что он легко изомеризуется в диазоацетат, а последний распадается с выделением азота и образованием фенил-радикала. Реакция НАА с бензолом проходит по уравнению:

$$C_6H_5N(NO)COCH_3 \rightarrow C_6H_5N = NOCOCH_3 \xrightarrow{C_6H_6} C_6H_5 - C_6H_5 + N_2 + CH_3COOH.$$

Используя меченый НАА в обычном бензоле (опыт 14) и в меченом бензоле (опыт 13), можно было показать, что и в этом случае дифенил получается из фенил-радикалов НАА и бензола. Перехода фенил-радикалов в бензол не было обнаружено. Не вызывает сомнения, что последняя реакция проходит гомолитически, но она имеет скрыто-радикальный механизм. Нам кажется, что метод передачи радикалов из реакционного куба в раствор может широко применяться в исследовании механизма свободно-радикальных реакций в жидкой фазе.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете

Поступило
18 III 59

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Walling, Free Radicals in Solutions, N. Y., 1957, p. 518. [2] Р. И. Милютинская, Х. С. Багдасарьян, Е. А. Израилевич, ЖФХ, **31**, 1019 (1957). [3] De Los, F. De Tar, R. A. J. Long, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4782 (1958). [4] Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, А. Ф. Рекашева, Г. П. Микпухин, ДАН, **90**, 569 (1953). [5] И. А. Коршунов, А. А. Орлова, ЖОХ, **28**, 45 (1958). [6] Г. А. Разуваев, М. М. Котан, ЖОХ, **3**, 647 (1933). [7] Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Н. А. Майер, ДАН, **98**, 613 (1954). [8] H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., **58**, 285 (1925).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Е. Ц. ЧУКОВСКАЯ и ЦАО И

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СИЛАНОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

Как было описано нами ранее совместно с А. Н. Несмеяновым, олефины вступают в реакцию термической теломеризации с разнообразными силанами по схеме ([1]):

$$H\,SiX_3 + n\,CH_2{=}CHR \xrightarrow{300^\circ} SiX_3(CH_2CHR)_nH.$$

Применение указанной реакции ограничивается тем, что олефины, содержащие функциональные заместители, разлагаются, а α-олефины полимеризуются в жестких условиях теломеризации; поэтому надо было найти катализатор, позволяющий снизить температуру реакции.

При проведении процесса в стальных автоклавах перекиси и азосоединения не инициировали теломеризацию олефинов с соединениями кремния, содержащими Si — H-связь ([2]), что вызвано, очевидно, ингибирующим влиянием стенок автоклава ([3]).

В качестве возможных инициаторов (катализаторов) нами исследованы соединения, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Период периодической системы	Соединения
IV	$TiCl_4$, ~~K_2TiCl_6~~[1], ~~Rb_2TiCl_6~~, TiO_2, $ZrCl_4$, ~~Py_2ZrCl_6~~, ~~$(C_5H_7O_2)_2Zr$~~, ZrO_2, $(C_{10}H_9O_2)_3ZrCl$[2], ~~$(C_{10}H_9O_2)_4Zr$~~, ~~$Zr(NO_3)_4$~~, ~~$Pb(C_2H_5)_4$~~, $SnCl_4$, ~~$Sn(C_2H_5)_4$~~, $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$
V	~~$VOCl_3$~~, $NbOCl_3$[2], ~~$HSbCl_5$~~,
VI	~~$CrCl_3$~~, ~~$Cr(CO)_6$~~, $CrCl_2$[2], ~~$Mo(CO)_6$~~, $MoCl_5$[2], ~~$W(CO)_6$~~ WCl_6[2]
VIII	$Fe(CO)_5$, ~~$(C_{10}H_9O_2)_2FeCl$~~; ~~$CoCl_2$~~, ~~$(C_5H_7O_2)_3Co$~~; $NiCl_2 \cdot 4C_5H_5N$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

[1] Зачеркнутые соединения оказались неактивными.

[2] Эти соединения испытывались в реакции метилдихлорсилана с α-гексеном и дали положительный результат.

Из перечисленных веществ только $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и $4C_5H_5 \cdot NiCl_2$ исследовались в качестве катализаторов присоединения силанов к олефинам ([3,4]).

Как видно из табл. 1, широкий круг соединений катализирует реакции между олефинами и силанами. Однако только в присутствии $TiCl_4$ и $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ реакция приводит к образованию смеси теломергомологов, в остальных случаях имеет место лишь присоединение силанов к олефинам (см. табл. 2).

Таблица 2[1]

$$CH_3SiCl_2H + nRCH = CH_2 \rightarrow CH_3SiCl_2(RCHCH_2)_nH$$

Катализатор	Количество катализатора	Взято CH_3SiCl_2H, г	Изменение давления, атм.	Температура, °С	Вес выгруженных продуктов, г	Выход, % на прореагировавший силан	Время реакции, час	n[2]
			Опыты с этиленом					
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0,1 мл[3]	58	30—1	20—30	66	93	0,5	1
$Fe(CO)_5$	1 мл	173	80—48	130—140	201	62	0,5	1
$Fe(CO)_5$	1 мл	72	520—400	130—140	77	70	1,5	1
$TiCl_4$	0,2 г	126	80—40	170—180	149	81	1	1
$TiCl_4$	0,2 г	132	170—120	170—180	154	74	1	1
$TiCl_4$	0,5 г	135	240—120	190—200	153	60[4]	4	1,2
$H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$	2 мл	128	360—220	210—220	185	80[4]	2,5	1—3
			Опыты с пропиленом					
$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	0,1 мл[3]	65	10—1	20—30	84	92	1	1
$H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$	2 мл	136	190—70	210—220	221	80[4]	4	1—3
$Fe(CO)_5$	1 мл	58	60—40	125—135	71	70	2	1
$TiCl_4$	0,5	124	240—120	165—170	167	80[4]	6	1—2

[1] Реакции проводились при избытке олефина.

[2] Продукт реакции разгонялся на колонке в 15 т. т. Полученные соединения по константам совпадали с ранее описанными нами продуктами термической теломеризации ([1]). В тех случаях, когда в таблице указано $n=1$, высших теломеров не образуется.

[3] Раствор 0,00825 г $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в 0,1 мл *i*-пропилового спирта.

[4] Указан не выход, а конверсия исходного метилдихлорсилана.

Наибольший интерес из найденных катализаторов представляет пентакарбонил железа. В его присутствии реакции между олефинами и силанами проходят при 100—140°. Четыреххлористый кремний и метокситрихлорсилан в присутствии $Fe(CO)_5$ не присоединяются к этилену.

Нами изучены реакции этилена с метилдихлорсиланом, триэтоксисиланом и триэтилсиланом, пропилена — с метилдихлорсиланом и винилэтилового эфира с триэтилсиланом в присутствии $Fe(CO)_5$. Эти реакции проходят с выходом 60—85% от теоретического.

Как известно, реакции триэтил- и триэтоксисиланов с этиленом как в присутствии радикальных инициаторов, так и при нагревании до 250—300° либо не идут, либо приводят к малому выходу продукта присоединения ([5]).

Весьма интересно прошла реакция между триэтилсиланом и винилэтиловым эфиром в присутствии $Fe(CO)_5$. В этом случае в качестве основного продукта образуется, по-видимому, β-этоксивинилтриэтилсилан, строение которого подтверждено исследованием и.-к. спектра. Кислотный гидролиз этого соединения, осуществленный в относительно жестких условиях, приводит к образованию гексаэтилдисилоксана.

Караш и сотрудники наблюдали побочное образование непредельного продукта строения $C_6H_5CH = CHSO_3Na$, в случае гомолитического присоединения $NaHSO_3$ к стиролу ([6]).

В нашем случае, по-видимому, имеет место аналогичная реакция, причем образование β-этоксивинилтриэтилсилана связано с легко идущим дегидрированием промежуточно образующегося радикала $(C_2H_5)_3SiCH_2 \cdot \dot{C}HOC_2H_5$.

На радикальный характер реакций, текущих в присутствии пентакарбонила железа, указывает также выделение в качестве побочных продуктов симметричных гексаэтил- и гексаэтоксидисилилэтанов при реакции этилена с триэтил- и триэтоксисиланом.

Образование в этих реакциях симметричных гексаалкилдисилилэтанов трудно представить иначе, как по гомолитической схеме, рекомбинацией радикалов $X_3SiCH_2\dot{C}H_2$ и $SiX_3^{\cdot}$.

Другой возможностью образования симметричного гексаэтилдисилил этана могла бы явиться реакция этилена с гексаэтилдисиланом ([7,8]) (мог щим образоваться рекомбинацией двух $Si(C_2H_5)_3$-радикалов) по одной и следующих схем:

$$1)\ Si(C_2H_5)_3^{\cdot} + Si(C_2H_5)_3^{\cdot} \rightleftarrows Si(C_2H_5)_3 - Si(C_2H_5)_3$$

$$2Si(C_2H_5)_3^{\cdot} + CH_2 = CH_2 \rightarrow (C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Si(C_2H_5)_3$$

или

$$2)\ Si_2(C_2H_5)_6 \xrightarrow{\text{перегруппировка }([8])} (C_2H_5)_3SiC_2H_4Si(C_2H_5)_2H \xrightarrow{C_2H_4}$$

$$\rightarrow (C_2H_5)_3SiCH_2CH_2Si(C_2H_5)_3.$$

Однако нами показано, что в условиях описываемых реакций гексаэти дисилан не реагирует с этиленом и, следовательно, ни одна из двух прив денных выше схем не имеет места.

Следует отметить, что образование симметричного продукта было на людено Хармоном ([9]) в случае реакции гомолитической теломеризации эт лена с сероводородом, когда в числе других веществ было выделено и со динение строения $C_2H_5SCH_2CH_2SC_2H_5$.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в стальных автоклавах, емкостью 0,5 л. При пер ходе к работе с новым катализатором в автоклаве ставился «глухой» опы Надо отметить, что во всех случаях, кроме пентакарбонила железа, кот рый, очевидно, полностью разлагается за время одного опыта, приходило протачивать автоклав, так как стенки автоклава сохраняли каталитическу активность без добавления новых порций катализатора.

Реакции триэтилсилана и триэтоксисилан с этиленом в присутствии $Fe(CO)_5$. Реакция проведена полулитровом автоклаве. В автоклав было загружено 34,4 г $(C_2H_5)_3SiH$ 1 мл $Fe(CO)_5$ и после продувки азотом введен этилен до давления 45 ат Реакционная смесь нагрета до 100°. Реакция велась при этой температур в течение двух часов.

Получено 39,5 г продукта реакции. При разгонке выделено 34,5 (81% от теории) $(C_2H_5)_4Si$, т. кип. 151°, d_4^{20} 0,7635, n_D^{20} 1,4250. Найден MR 48,34, для $C_8H_{20}Si$ вычислено MR 48,78.

Литературные данные см. ([1]).

Из остатка после отгонки $(C_2H_5)_4Si$ выделена фракция с т. кип. 11 при 8 мм, n_D^{20} 1,4592; d_4^{20} 0,8232. Найдено MR 85,72, для $((C_2H_5)_3SiCH_2-$ вычислено MR 86,22. Литературные данные ([10]): т. кип. 265—267 n_D^{20} 1,4582, d_4^{20} 0,8222.

	Найдено %:	C 65,21; 65,37;	H 12,56; 12,71; Si 21,85; 21,77
$C_{14}H_{34}Si_2$.	Вычислено %:	C 65,53;	H 12,57, Si 21,89

Реакция триэтоксисилана с этиленом проведена, как описано выш Из 41 г $(C_2H_5O)_3SiH$, при избытке этилена, в присутствии 0,5 мл $Fe(CO$ в результате 3-часового нагревания при 130° получено 48 г продукт реакции. После разгонки на колонке выделено 31 г (65% от теори $(C_2H_5O)_3SiC_2H_5$, т. кип. 80—81° при 40 мм; n_D^{20} 1,3935; d_4^{20} 0,903 $MR_{найд}$ 50,84; $MR_{выч}$ 51,24.

	Найдено %:	Si 14,41; 14,33
$C_8H_{20}O_3Si$.	Вычислено %:	Si 14,60

Из остатка после отгонки $(C_2H_5O)_3SiC_2H_5$ выделена фракция с т. ки 102—103° при 5 мм; n_D^{20} 1,4052, d_4^{20} 0,9587. Найдено MR 90,67, дл

$((C_2H_5O)_3SiCH_2-)_2$ вычислено MR 91,14. Литературные данные ([10]): n_D^{20} 1,4120; d_4^{20} 0,9660.

Реакция триэтилсилана с этилвиниловым эфиром. Смесь 42 г $(C_2H_5)_3SiH$ и 39 г $C_2H_5OCH=CH_2$ в присутствии 1 мл $Fe(CO)_5$ нагревалась при 130° один час. При разгонке продуктов реакции выделено 22 г $C_2H_5OCH=CH_2$ (т. кип. 36°), 19 г $(C_2H_5)_3SiH$ (т. кип. 106—108°) и 9,8 г продукта (т. кип. 78—80° при 10 мм). Найдено MR 59,31, для $(C_2H_5)_3SiCH=CHOC_2H_5$ вычислено MR 59,38.

Найдено %:	C 64,23; 64,07;	H 11,79, 11,82;	Si 15,06; 14,89
$C_{10}H_{22}SiO$. Вычислено %:	C 64,45,	H 11,90,	Si 15,06

И.-к. спектр показывает интенсивную полосу 1615 $см^{-1}$, характерную для двойной связи.

Гидролиз $(C_2H_5)_3SiCH=CHOC_2H_5$ был осуществлен нагреванием 5 г вещества с 3 г 2% H_2SO_4 при 110° в течение 6 час. при интенсивном перемешивании. При перегонке продукта реакции получена фракция с т. кип. 68—71° при 3 мм, n_D^{20} 1,4370, d_4^{20} 0,8437. Найдено MR 76,65, для $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$ вычислено MR 76,35.

Найдено %;	C 58,65, 58,59;	H 12,18, 12,13;	Si 22,73, 22,90
$C_{12}H_{30}Si_2O$. Вычислено %:	C 58,46;	H 12,26;	Si 22,79

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, ДАН, **112**, 271; **113**, 120; **115**, 734 (1957). [2] Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, стр. 1335. [3] J. L. Speir, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc., **79**, 974 (1957). [4] S. Nozakura, S. Konotsune, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 326 (1957); В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров, Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, стр. 247. [5] E. Pietrutza, L. Sommer, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 484 (1948); D. Seyferth, E. Rochow, J. Org. chem., **20**, 250 (1955). [6] M. S. Kharash, Remsen Ten, Eyck Schlenk, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3092 (1939). [7] W. B. Jex, J. E. McMahon, Chem. Abstr., **52**, 1703 (1958); U. S., **2**, 837, 551. [8] K. Shina, M. Kumada, J. Org. Chem., **23**, 139 (1958) [9] J. Harmon, Chem. Abstr., **40**, 1865 (1946); U. S., 2, 390, 099. [10] P. D. George, M. Prober, J. R. Elliott, Chem. Rev. **56**, 1197 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ и В. П. СЧАСТЛИВЫЙ

ПОВЕДЕНИЕ ОКИСИ ЦИНКА В РАСПЛАВАХ ОКСИДОВ

В литературе мало данных о влиянии окиси цинка на свойства шлаков. Попытки измерить вязкость оксидных расплавов, содержащих окись цинка, были неудачны. Железистые расплавы, содержащие окись цинка, вспенивались и не обладали гомогенностью в жидком состоянии. В данной работе была поставлена задача установить причину вспенивания цинковистых оксидных расплавов и объяснить явление выделения паров цинка из шлака при выпуске его из шахтной свинцовоплавильной печи.

Методика эксперимента основывалась на плавках смесей окислов железа, кремния, кальция и цинка в индукционной печи в защитной ампуле из кварца. В качестве нагревателя использовался вольфрамовый тигель. После тщательного растирания в ступке и перемешивания смесь окислов загружалась в цилиндрический корундизовый тигель и предварительно прокаливалась в муфеле при температуре 1000°. Корундизовый тигель с навеской смеси чистых окислов или силикатов устанавливался в вольфрамовый тигель, который помещался внутри кварцевой ампулы. Измерение температуры проводилось с помощью платино-платинородиевой термопары, конец которой погружался в расплав. Температура последнего достигала заданной величины через 10—12 минут, после чего расплав выдерживался 30 минут и охлаждался. В табл. 1 приведены экспериментальные данные для отдельных окислов металлов и расплавов, содержащих окись цинка, окислы железа и кремнезем. При нагреве до 1600° предварительно прокаленной при 900° окиси цинка за 30 минут улетучивалось всего 1,15%. Нагрев и плавление Fe_2O_3 при температурах выше 1600° приводит к его диссоциации с образованием магнетита и закиси железа. Так, в расплаве Fe_2O_3 после 30-минутной выдержки было обнаружено 24% закисного железа.

При нагревании смесей окислов железа и цинка при температурах до 1600° отмечается вспенивание шлака и появление белого налета окислов на холодных частях кварцевой ампулы, если эксперимент проводился в атмосфере воздуха. В атмосфере аргона налет на холодных частях ампулы имеет металлический серебристый цвет. Металлический налет и осевшие на холодных частях ампулы окислы хорошо смываются подкисленным раствором Лоу. Анализ раствора показал, что в нем содержится цинк. При смывании серебристого металлического налета соляной кислотой наблюдается выделение водорода. Как видно из табл. 1, в двойных смесях в зависимости от отношения железа к цинку восстанавливается 51—78,6% ZnO.

Введение в расплав кремнезема снижает восстановимость окиси цинка вследствие связывания его в силикаты цинка. Нагревание при высоких температурах расплава, отвечающего стехиометрическому соотношению виллемита ($2ZnO \cdot SiO_2$), не дало улетучивания цинка.

Плавление смеси силиката цинка и силиката закиси железа и последующее выдерживание расплава при температуре 1400° привело к восстановлению и улетучиванию до 25% ZnO.

Введение в расплав силиката цинка даже незначительного количества силиката закиси железа приводит к восстановлению окиси цинка. Нагре-

Таблица 1

Поведение окиси цинка в тройных силикатных расплавах

Исходный материал	Расчетный химический состав смеси окислов в%			Температура, °С	Время, мин.	% восст. ZnO	Химический состав расплава в %		
	Fe_2O_3	SiO_2	Zn				FeO	Fe_2O_3	Zn
Fe_2O_3	100,0	—	—	1600°	30,0	—	24,0	76,0	—
ZnO	—	—	100,0	1600°	30,0	1,15	—	—	—
$Fe_2O_3 + ZnO$	95,0	—	5,0	1600°	30,0	78,6	49,25	48,32	2,10
	85,0	—	15,0	1600°	30,0	51,0	—	—	—
$2ZnO \cdot SiO_2$	—	30,0	70,0	1550°	30,0	0,00	—	—	—
$2ZnO \cdot SiO_2 +$	6,0	24,0	70,0	1400°	30,0	9,00	4,0	3,98	58,68
$+ 2FeO \cdot SiO_2$	36,0	27,0	37,0	1400°	30,0	25,2	5,38	26,72	48,36
Смеси порошков	5,0	50,0	45,0	1500°	30,0	11,1	1,68	3,82	—
окислов	25,0	50,0	25,0	1500°	30,0	27,5	9,08	11,46	15,10
$Fe_2O_3; SiO_2; ZnO$	45,0	50,0	5,0	1500°	30,0	20,0	—	—	—
$2ZnO \cdot SiO_2 +$	8,0	43,5	48,5	1400°	30,0	18,0	21,89	25,22	25,79
$+ \alpha Fe_2O_3$	31,0	32,0	37,0	1400°	30,0	10,0	—	—	—
	58,0	21,0	21,0	1400°	30,0	1,5	—	—	—

вание смесей виллемита ($2ZnO \cdot SiO_2$) и Fe_2O_3 при температурах 1400° приводит к восстановлению и улетучиванию окиси цинка.

В табл. 2 приведены результаты восстановления окиси цинка из расплавов, содержащих кроме кремнезема еще и окись кальция. Присутствие окиси кальция не делает расплав в жидком состоянии гомогенным: он вспенивается и из него восстанавливается окись цинка. При температуре 1400°

Таблица 2

Расчетный химический состав смеси окислов				Температура, °С	Время, мин.	% восст. Zn	Химический состав расплава		
FeO	SiO_2	CaO	ZnO				FeO	Fe_2O_3	ZnO
5,0	40,0	20,0	35,0	1400	30,0	15,10	2,75	3,87	18,13
5,0	40,0	20,0	35,0	1300	30,0	3,50	3,05	3,11	25,46
5,0	40,0	20,0	35,0	1200	30,0	2,40	3,61	2,60	23,95
10,0	40,0	40,0	10,0	1400	30,0	23,20	4,54	7,16	1,92
10,0	40,0	40,0	10,0	1300	30,0	8,80	7,82	0,98	4,85
10,0	40,0	40,0	10,0	1200	30,0	8,00	5,64	3,59	5,37
10,0	27,0	33,0	30,0	1400	30,0	25,0	—	—	—
10,0	27,0	33,0	30,0	1300	30,0	9,30	4,87	5,49	21,48
10,0	27,0	33,0	30,0	1200	30,0	7,80	5,92	6,01	23,5
20,0	27,0	33,0	20,0	1300	30,0	8,36	1,62	18,68	17,78
30,0	27,0	33,0	10,0	1300	30,0	9,55	2,65	26,88	2,10

за тридцать минут в зависимости от состава шлака восстанавливается от 15 до 25% окиси цинка. Снижение температуры выдержки до 1200° приводит к уменьшению количества возогнанного цинка. Наиболее полное восстановление происходит из расплавов, вязкость которых меньше и в которых меньшее количество окиси цинка находится связанным в соответствующие силикаты.

Обсуждение результатов. В результате проведенной работы установлено, что расплавы, содержащие окислы железа и цинка, в

жидком состоянии не являются гомогенными. При температурах жидкого состояния происходит восстановление и испарение металлического цинка. Так как при нагревании окислы SiO_2, CaO остаются без изменений, то в качестве восстановителя могут принять участие только низшие окислы железа. Расплавы после охлаждения до комнатной температуры не были ферромагнитными, что говорит об отсутствии в расплавах металлического железа или магнетита. В то же время анализ показывает, что в расплаве содержится окисное железо. Присутствие немагнитного $\alpha \cdot Fe_2O_3$ в охлажденном расплаве говорит о его вторичном происхождении. В связи с этим можно предположить, что в жидких расплавах, содержащих окислы железа и окись цинка, протекает восстановительно-окислительная реакция:

$$ZnO + FeO \rightarrow Zn\uparrow + Fe_2O_3;$$

образующиеся пары цинка улетучиваются.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1959

Доклады Академии наук СССР
1995. Том 127, № 2

ХИМИЯ

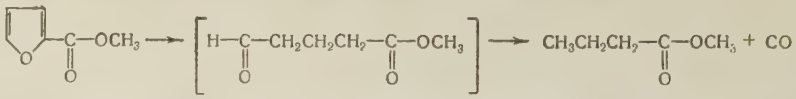
Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

ГИДРОГЕНОЛИЗ ФУРАНОВЫХ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛКИЛАЦИЛФУРАНОВ В ШЕСТИЧЛЕННЫЕ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

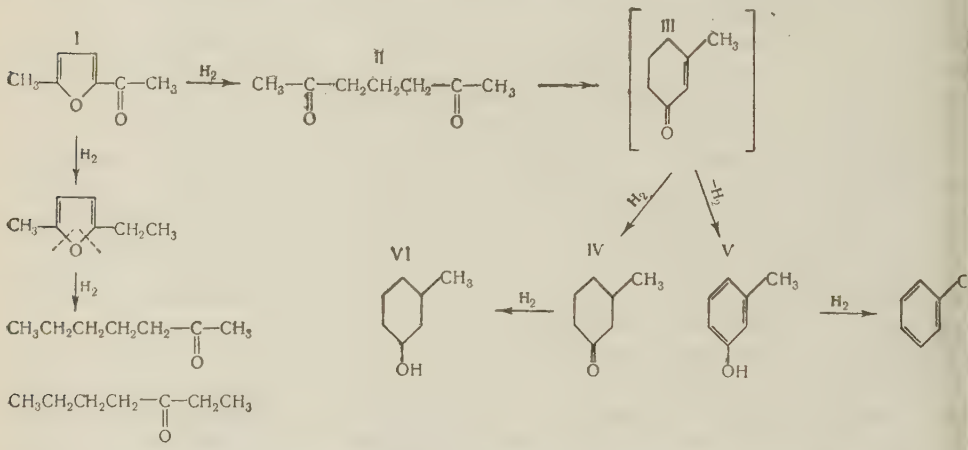
Как показывают результаты многих исследований, направление гидрогенолиза фуранового цикла зависит от различных факторов, в первую очередь от природы катализатора и свойств бокового заместителя. Так, фурановый цикл в сильване и фуриловом спирте при гидрировании в жидкой фазе на платиновом катализаторе Адамса расщепляется по С—О-связи, не смежной с боковым заместителем, в то время как гидрогенолиз пирослизевой кислоты в этих же условиях проходит по С—О-связи, соседней с карбоксильной группой ([1]). Строгие выводы относительно влияния бокового заместителя на направление раскрытия фуранового кольца при гидрогенолизе возможны только в результате сравнения экспериментальных данных, полученных при гидрировании фурановых соединений в одинаковых условиях фазового состояния и давления. Необходимость этого следует, например, из того экспериментального факта, что сильван при гидрировании на хромите меди в паровой фазе при нормальном давлении подвергается гидрогенолизу только в одном направлении, именно по С—О-связи 1,5 с образованием метилпропилкетона ([2]), а в жидкой фазе при повышенном давлении водорода — в обоих возможных направлениях — по С—О-связям 1,2 и 1,5 с образованием соответственно пентанола-1 и пентанола-2 ([3]). Условия гидрирования в паровой фазе иногда совершенно меняют характер и последовательность проходящих реакций. Гидроксильная и карбонильная группы, находящиеся по соседству с фурановым кольцом, восстанавливаются в паровой фазе на никелевых катализаторах (Ni — ZnO, Ni — CdO) прежде гидрирования или гидрогенолиза фуранового цикла ([4]), в то время как в жидкой фазе восстановление гидроксильной и карбонильной групп с сохранением фуранового цикла практически не имеет места. Ранее ([5]) мы исследовали влияние алкильной группы в α-алкилфуранах на направление гидрогенолиза фуранового цикла в условиях гидрирования в паровой фазе на Pt—C при нормальном давлении и нашли, что при этом происходит раскрытие цикла исключительно по С—О-связи, не смежной с алкильным радикалом, в результате чего образуются алифатические кетоны.

В настоящей работе мы исследовали реакцию гидрирования метилового эфира пирослизевой кислоты и 2-метил-5-ацетилфурана в условиях, полностью аналогичных применявшимся при гидрировании α-алкилфуранов. Мы нашли, что в этом случае на направление раскрытия фуранового цикла решающее влияние оказывают карбонилсодержащие группы, действие которых противоположно действию алкильного радикала. В обоих соединениях гидрогенолиз фуранового кольца проходит легко и исключительно по С—О-связи, соседней с карбонилсодержащими группами. При этом первично образующиеся продукты гидрогенолиза претерпевают в условиях парофазного гидрирования дальнейшие превращения, представляющие, с одной стороны, несомненный теоретический интерес, а с другой — открывающие новые возможности каталитического синтеза ценных соединений

на основе фурфурола. Так, нами найдено, что метиловый эфир пирослизе вой кислоты при гидрировании на Pt—C при 275° образует с выходом окол 95% метилбутират — продукт декарбонилирования промежуточно обра зующегося эфира соответствующей альдегидокислоты:



Весьма интересные превращения происходят при гидрировании на это катализаторе 2-метил-5-ацетилфурана: в числе основных продуктов полу чаются 3-метилциклогексанон, 3-метилциклогексанол и мета-крезол. Об разование карбоциклических соединений при гидрировании 2-метил-5-аце тилфурана предполагает глубокие структурные изменения в молекуле этог гетероциклического кетона и безусловно является результатом ряда после довательных реакций. Вероятная схема этого процесса может быть следую щей: гидрогенолиз фуранового цикла по C—O-связи 1,5 дает гептандион 2,6 (II), который затем претерпевает циклизацию в 1-метилциклогексен-1 он-3 (III), аналогичную той, какая имеет место при обработке δ-дикетоно кислотами или щелочами ([6]). 1-Метилциклогексен-1-он-3 может затем прев ращаться в 3-метилциклогексанон (IV) или мета-крезол (V):



Ясно, что превращение III в V будет наиболее полно проходить при по вышенной температуре, а сравнительно низкая температура, наоборот будет благоприятствовать протеканию реакции III→IV—VI. Действитель но, при 270—300° в катализате 2-метил-5-ацетилфурана содержится окол 50% мета-крезола и отсутствует 3-метилциклогексанон, а при 215—220 образуется ~25% 3-метилциклогексанона (в смеси с 3-метилциклогексано лом) и практически отсутствует мета-крезол. При небольшой скорост проведения 2-метил-5-ацетилфурана над катализатором небольшая част мета-крезола может восстанавливаться в толуол.

Таким образом, в отличие от никелевых катализаторов, где первично реакцией при гидрировании 2-метил-5-ацетилфурана является восстанов ление карбонильной группы, на Pt—C сначала происходит, главным обра зом, гидрогенолиз фуранового цикла по C—O-связи, соседней с карбониль ной группой, и затем ряд последовательных превращений, приводящи к образованию карбоциклических соединений — 3-метилциклогексано и мета-крезола. Первичное восстановление карбонильной группы в 2-ме тил-5-ацетилфуране на Pt—C также имеет место, но в степени, значительно меньшей, чем на никелевых катализаторах.

Непосредственное превращение I в IV и V имеет, очевидно, общее значе ние и может служить новым методом каталитического синтеза алкилцикло гексанонов и алкилфенолов из 2-алкил-5-ацилфуранов.

Гидрирование 2-метил-5-ацетилфурана и метилового эфира пирослизовой кислоты проводилось в установке проточного типа при нормальном давлении и различных температурах: 215—220°, 275° и 300°. Исходное вещество подавалось на катализатор с объемной скоростью 0,1 $час^{-1}$. Катализатор — платинированный уголь, содержащий 10% платины, готовился пропитыванием активированного угля раствором платинохлористоводородной кислоты и последующим восстановлением водородом в реакционной трубке при 250—320°. Продукты реакции разгонялись на эффективной ректификационной колонке.

1. Метилбутират, т. кип. 102—102,5°, d^{20} 0,8979; n_D^{20} 1,3870.
2. Мета-крезол, т. кип. 201—203°, 45—45,5° (1); d_4^{20} 1,0320; n_D^{20} 1,5380.
3. 3-метилциклогексанон, т. кип. 168,2—168,5° (744), d_4^{20} 0,9129; n_D^{20} 1,4453. Семикарбазон после перекристаллизации из метилового спирта имел т. пл. 179—180°.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Smith, J. Fuzek, J. Am. Chem. Soc., **71**, 415 (1949). [2] Н. И. Шуйкин, Ф. Бельский, ДАН, **115**, 330 (1957). [3] R. Connor, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4687 (1932). [4] Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 4, 506. [5] Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **116**, 621 (1957). [6] R. Fargher, W. Perkin, J. Chem. Soc., **1914**, 1353.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ВИНОГРАДОВ, А. А. МАМАКОВ и В. П. ПАВЛОВ

ТЕЧЕНИЕ АНОМАЛЬНО-ВЯЗКИХ СИСТЕМ ПРИ ДЕЙСТВИИ ДВУХ ЧИСТЫХ СДВИГОВ ВО ВЗАИМНО-ПЕРПЕНДИКУЛЯРНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ

(*Представлено академиком В. А. Каргиным 2 III 1959*)

В зазорах между коаксиальными цилиндрами может быть реализовано осевое и окружное течение, что дает возможность сопоставлять различные виды течения аномально-вязких систем в одном приборе при различной степени однородности полей напряжения сдвига и градиентов скорости, а также исследовать влияние одного вида течения на другой. Взаимное влияние различных видов деформации для аномально-вязких систем, по-видимому, до настоящего времени никем систематически не изучалось, хотя этот вопрос представляет значительный теоретический и практический интерес. Это важно при рассмотрении общей проблемы сложного напряженного состояния и определения того, в какой мере сказывается и как может быть учтено взаимное влияние разных деформаций. Практическое значение проблемы определяется тем, что многие аномально-вязкие системы подвергаются течению в условиях сложного напряженного состояния.

В настоящей работе рассматриваются результаты, полученные на пластичной дисперсной системе с очень резко выраженной аномалией вязкости, а именно на жировом солидоле, состоявшем из 86,2% веретенного масла, 12% Са-мыл хлопкового масла и 1,8% воды. Для контроля всех полученных на солидоле результатов использовалась высоковязкая ньютоновская жидкость — экстракт — продукт, который был получен при извлечении селективными растворителями смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из остаточного нефтяного масла. Работа проводилась на сдвоенном ротационном вискозиметре ([1]). Этот прибор состоял из двух вискозиметров с коаксиальными цилиндрами, отличавшихся между собой только длиной рабочих поверхностей цилиндров. В зазорах между коаксиальными цилиндрами по отношению к окружному течению было реализовано, с точностью до 97,5%, однородное поле напряжений сдвига ($\tau_{окр}$). Наличие двух приборов, различающихся только длиной цилиндров, позволяло исключить влияние концевых эффектов. Все расчеты производились согласно ([1]). Сдвоенный вискозиметр с коаксиальными цилиндрами был использован также для исследования процесса осевого течения. В этом случае вискозиметры соединялись с установкой, обеспечивающей проведение опытов по методу постоянных расходов ([2]). Испытуемый продукт продавливался через зазор одного из вискозиметров с коаксиальными цилиндрами, затем в другой серии опытов через зазор другого вискозиметра. Таким образом, исключалось влияние концевых эффектов при осевом течении. Термостатирование проводилось с точностью $\pm 1°$.

Случай осевого течения ньютоновских ([3]) и аномальновязких ([4,5]) систем в узком кольцевом зазоре приводится к случаю течения их в плоской щели. Напряжения сдвига на стенках кольцевой щели $\tau_{ос} = \Delta p \frac{H}{2L}$, где Δp — перепад давления на единицу длины зазора в осевом направлении, H — ширина зазора и L — длина образующей цилиндрических поверхностей, на которой замеряется перепад давления. Различие между значениями $\tau_{ос}$ на цилиндрических стенках не превосходило 1,5%. С этой точностью справедливо вышеприведенное выражение для $\tau_{ос}$. Средним градиентом скорости для данного вида течения будем считать $\bar{D}_{ос} = Q(2\pi RH^2)^{-1}$, где Q — расход, R — радиус внутреннего цилиндра. Соотношение между

едним градиентом скорости $\bar{D}_{oc}$ при течении в кольцевых зазорах и адиентом скорости на стенках D_{oc} определялось согласно (6).

Проверка методики, принятой в настоящей работе, и указанных выше асчетов в опытах с экстрактом показала, как и следовало ожидать, пре-расное соответствие между случаями окружного и осевого течений. При зменении градиентов скорости в пределах более чем трех десятичных орядков и температуры от 20° до 50° расхождения измеренных и расчет-ых величин не превосходили 5%. Результаты опытов с солидолом в двой-ых логарифмических координатах представлены на рис. 1. Здесь, и на ех последующих рисунках, напряжения двига даны в дин·см$^{-2}$, градиенты ско-ости в сек$^{-1}$. Сплошные кривые окр ($\tau_{окр}$) дают результаты опытов при кружном течении. Они были получены ри переходе от меньших к более вы-оким $D_{окр}$, причем в каждом опыте до-игались установившиеся режимы. унктирные кривые представляют собой ависимости $\bar{D}_{oc}(\tau_{oc})$, полученные при евом течении. На этих кривых экспе-иментальные точки имеют последова-льную нумерацию *1*—*7*, причем точ-*A* были взяты в интервале между чками *1* и *2*. Значения $\bar{D}_{oc}$ и отве-ющие им обозначения различных экспе-иментальных точек даны в табл. 1.

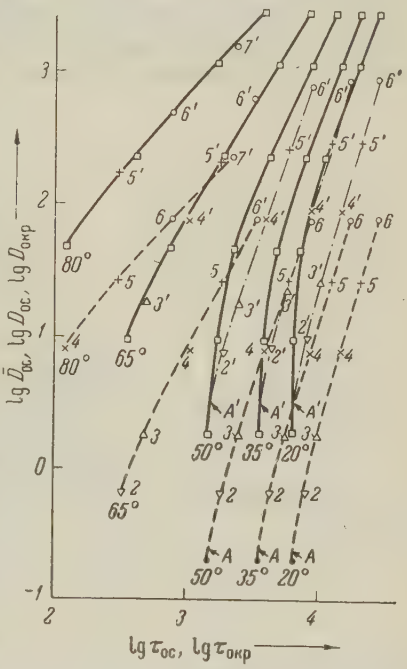


Рис. 1. Характеристические кривые окружного и осевого течений и усредненные кривые осевого течения

Переход от значений $\bar{D}_{oc}$ к D_{oc} пока-н на кривых $D_{окр}(\tau_{окр})$ точками *A'*, —*7'*. В тех случаях, когда найден-ые расчетом точки *2'*—*7'* отклонялись экспериментально установленных ивых $D_{окр}(\tau_{окр})$, по этим точкам ли построены расчетные кривые те-ния $D_{oc}(\tau_{oc})$, которые на рис. 1 по-заны штрихпунктирными линиями. тклонение этих линий от кривых ок-жного течения связано с тем, что при повышенных скоростях евого течения не достигается соответствующее заданному режиму потока редельное разрушение структуры системы, которое имеет место при ительном поддержании окружного течения в условиях заданного $D_{окр}$. ыло показано, что после того, как смазка предварительно подверглась тенсивному разрушению при окружном течении на высоких скоростях, ивые течения для окружного и осевого течений совпали.

При одновременной реализации осевого и окружного течений задавались зличные постоянные расходы, измерялись Δp и моменты сопротивлений и различных $D_{окр}$. Результаты для солидола даны на рис. 2. Здесь ивые *1* представляют собой кривые только осевого течения ($D_{окр} = 0$); ивые *2*—*7* показывают зависимости $D_{oc}(\tau_{cc})$ при значениях $D_{окр}$ соот-тственно равных 8,7; 40; 78; $2{,}6 \cdot 10^2$; $8{,}7 \cdot 10^2$; $3{,}5 \cdot 10^2$ сек$^{-1}$.

Окружное течение при однородном поле напряжений сдвига вызывает зрушение структуры системы во всем зазоре между коаксиальными ци-ндрами и фактически приводит к тому, что пластичное тело превращает-в аномально-вязкую жидкость. Чем выше $D_{окр}$, тем сильнее снижается ффективная вязкость системы. Поэтому при заданном D_{oc} с повышением окр снижается τ_{oc}, а при заданном τ_{oc} с повышением $D_{окр}$ резко возрастает c.Оказывается, что при наличии окружного течения пластичные системы гут вытекать в осевом направлении под действием незначительных уси-

лий по сравнению с теми, которые необходимы при отсутствии окружного течения (7). Замечательной особенностью воздействия окружного течения на осевое является то, что при невысоких τ_{oc} наблюдается прямая пропорциональность между D_{oc} и τ_{oc}. Следовательно, в определенных условиях заведомо аномально-вязкие тела могут вести себя как ньютоновские жидкости. При высоких и очень высоких D_{oc} по сравнению с $D_{окр}$, а также с повышением температуры, влияние окружного течения становится несущественным. Вследствие этого кривые *2—4* на рис. 2 с повышением τ асимптотически сближаются с кривой *1*.

Влияние $D_{окр}$ на τ_{oc} при различных постоянных значениях D_{oc} изображено тонкими сплошными линиями *I — VI* на рис. 2. В соответствии с сказанным выше, у систем с резко выраженной аномалией вязкости при высоких D_{oc} окружное течение начинает сказываться только при бол

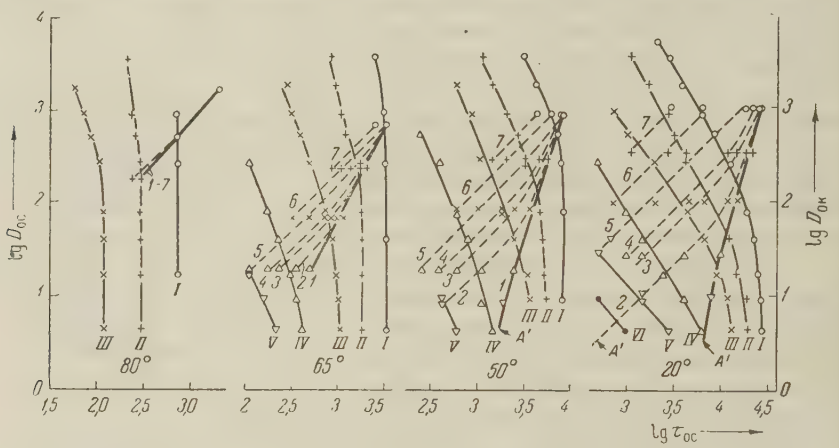


Рис. 2. Влияние окружного и осевого течений на осевое сопротивление

ших $D_{окр}$ (кривая *1* для 20°). С достаточным приближением можно считать, что в этих случаях при невысоких значениях τ_{oc} они связаны обратной зависимостью с $D_{окр}$.

Влияние осевого течения на окружное представлено семействами кривых, изображенных на рис. 3. Крайние левые кривые в этих семействах отсывают чистое окружное течение и случай наложений медленных осевых течений на окружное. Переход вправо ко все более круто поднимающимся кривым соответствует увеличению D_{oc}. Осевое течение несколько повышает сопротивление деформированию при окружном течении, а также увеличивает аномалию вязкости, которую система проявляет при окружном течении. Это происходит в тем большей степени, чем выше D_{oc} по отношению к $D_{окр}$.

Этот эффект связан с тем, что при наложении осевого течения на окружное в кольцевой зазор непрерывно поступают новые порции смазки и за время их пребывания в зазоре не достигается предельное разрушение структуры, соответствующее заданному режиму течения. Рассмотренный эффект резко снижается с повышением температуры и если смазка была предварительно подвергнута воздействию очень высоких $D_{окр}$ (гомогенизации).

При рассмотрении совместного влияния двух чистых сдвигов друг от друга следовало проверить возможность их суперпозиции. Простейший расчет исходит из возможности геометрического сложения $\tau_{окр}$ и τ_{oc} соответствующих им градиентов скоростей. Это строго оправдывается для ньютоновских жидкостей (случай экстракта). Нами совместно с Н. В. Тобиным показано, что подобный путь допустим, по крайней мере, в первом приближении и для аномально-вязких систем. Это иллюстрируется данными рис. 4, который построен аналогично рис. 1. На рис. 4, кро

Таблица 1

№ точек на рис. 1	1	2	3	4	5	6	7
$см^3/сек$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$4{,}77\cdot10^{-3}$	$1{,}34\cdot10^{-2}$	$6{,}03\cdot10^{-2}$	$2{,}03\cdot10^{-1}$	$6{,}05\cdot10^{-1}$	1,82
$_{c}сек^{-1}$	0,201	0,65	1,82	8,22	27,6	82,2	248

Примечание. Точки для чистого окружного течения на всех рисунках обозначены квадратиками.

висимостей $D_{окр}(\tau_{окр})$ и $D_{ос}(\tau_{ос})$, жирными линиями показаны зависимости $D_i(\tau_i)$, где D_i и τ_i соответственно результирующие градиенты скорости и напряжения сдвига. Из рис. 4 видно, что обобщенные кривые

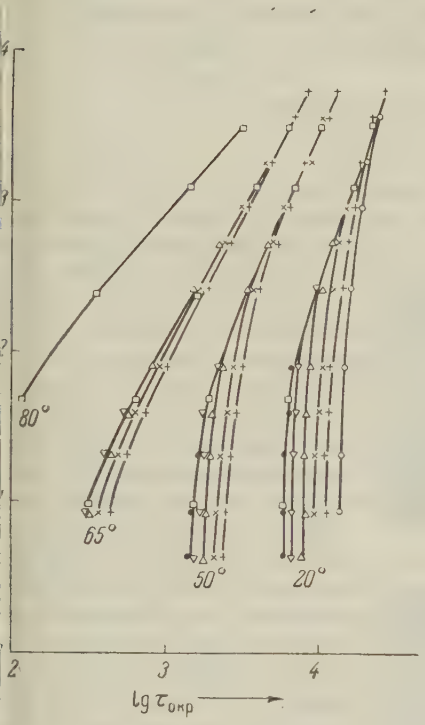


Рис. 3. Влияние осевого течения на окружное

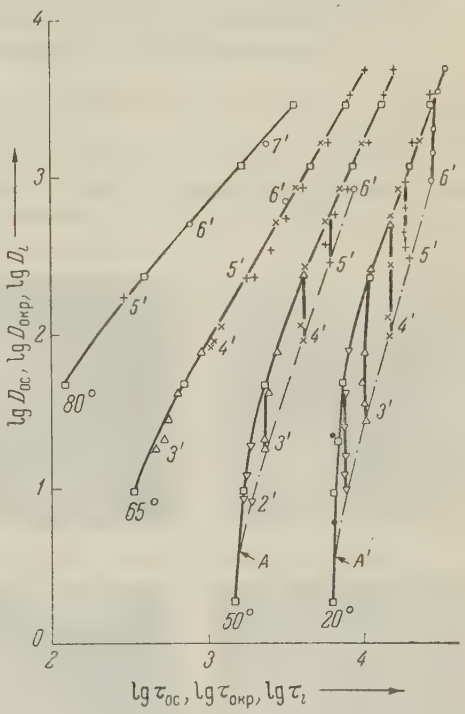


Рис. 4. Характеристические кривые окружного и осевого течений и обобщенные кривые течения при сложном напряженном состоянии

чения при сложном сдвиге лежат в вилке, образуемой кривыми окружного и осевого течений. Они соответствуют различным $D_{ос} = \text{const}$ и прерывно изменяющимся $D_{скр}$. При совпадении кривых $D_{сс}(\tau_{ос})$ и $_{кр}(\tau_{окр})$ получается единая обобщенная кривая $D_i(\tau_i)$, описывающая при $= \text{const}$ всевозможные сочетания режимов осевого и окружного течений.

Авторы выражают глубокую благодарность академику В. А. Каргину интерес к работе, ее обсуждение и ценные советы.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
21 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. П. Павлов, Тр. 3-й Всесоюзн. конфер. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 56, стр. 144. [2] Г. В. Виноградов, В. П. Павлов, Сборн. Низкотемпературные свойства нефтепродуктов, 1949, стр. 61. [3] С. М. Тарг, Основные задачи теории ламинарных течений, гл. II, —Л., 1951. [4] М. П. Воларович, А. М. Гуткин, ЖФ, 16, 321 (1946). [5] П. К. Шипанов, Колл. журн., 11, 363 (1949). [6] J. W. Amer, J. F. Blott, The Fricipels of Rheolegical Measurment, London, 1949, p. 25. [7] Л. А. Шкляр, Реологическое исследование поведения пластичных смазок в герметизированных узлах трения, Канд. диссертация, Казань, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Я. ГЕН, М. С. ЗИСКИН и Ю. И. ПЕТРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ АЭРОЗОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

(*Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 13 III 1959*)

Особое состояние мелкодисперсных металлов, связанное с сильно разви той поверхностью, делает их чрезвычайно активными как в отношении адсорб ционных свойств, так и в ряде химических процессов. Весьма существенны поэтому является проведени исследований, связывающи активность металлов с их дис персностью, особенно для раз меров частиц меньших 10^{-5} см Получение путем механиче ского дробления таких высо кодисперсных систем с части цами, достаточно однородным по размеру, затруднительно

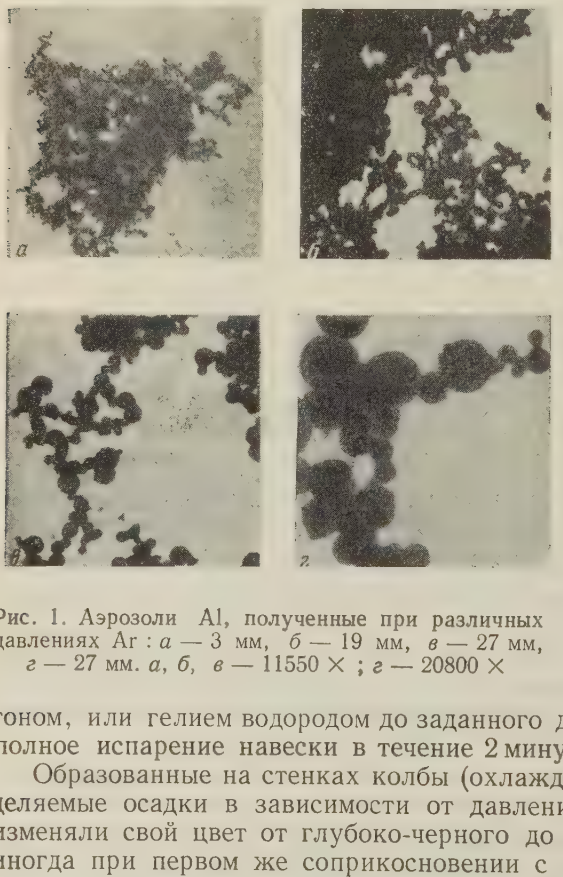


Рис. 1. Аэрозоли Al, полученные при различных давлениях Ar : *а* — 3 мм, *б* — 19 мм, *в* — 27 мм, *г* — 27 мм. *а*, *б*, *в* — 11550 × ; *г* — 20800 ×

Ген, Зельманов и Шал ников ([1]) указали на возмож ность изготовления аэрозоле металлов путем испарения конденсации металлически паров в инертных газах ил парах. Мы использовали эт метод для получения поро ков алюминия.

В центре стеклянной ко бы диаметром 8 см на витк вольфрамовой проволоки п мещалась навеска Al (100 мг После откачки до давлени $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. и обезгаж вания колба наполнялась а гоном, или гелием водородом до заданного давления, затем производило полное испарение навески в течение 2 минут.

Образованные на стенках колбы (охлаждаемой водой) рыхлые легко о деляемые осадки в зависимости от давления и рода наполняющего га изменяли свой цвет от глубоко-черного до светло-серого, черные осад иногда при первом же соприкосновении с воздухом самовоспламенялис Извлеченные осадки подвергались химическому анализу на содержание м талла путем измерения объема водорода, выделяющегося в результате о работки навески щелочью. Точность анализа составляла $\approx 2\%$ (по весу).

В некоторых опытах после испарения Al в колбу напускался известны объем чистого кислорода, и по изменению давления определялась степен окисления Al.

Исследование дисперсности полученных аэрозолей проводилось на электронном микроскопе типа ЭМЗ. Объект наносился на коллодиевую пленку в взвеси в дистиллированной воде. Калибровка увеличений выполнялась помощью волластоновой нити, укрепленной сплавом Вуда взамен сетки а конце стандартного патрона объектодержателя.

Измерение толщины нити и изображений на негативах проводилось компаратором ИЗА-2. На лучших снимках разрешающее расстояние составляло $\approx$30 Å.

Степень дисперсности определялась обмером и подсчетом числа частиц а фотографиях, образцы которых приведены на рис. 1.

Полученные таким путем интегральные и дифференциальные распределения частиц во всех случаях были сходны с приведенными на рис. 2 для опыта в Ar при 27 мм рт. ст. Из дифференциального распределения определялся средний звешенный размер частиц.

Зависимость средневзвешенного размера частиц от давления и рода газа представлена на рис. 3.

Во всех опытах большинство частиц не отличалось по своим размерам от среднего более чем в два раза. С уменьшением среднего размера частиц цвет осадков изменялся светлого к черному. Кривые рис. 3 показывают, что, начиная с некоторого давления, средний размер частиц перестает заметно изменяться, достигая характерной для каждого газа величины. При давлениях газа меньше 1 мм получались осадки, размеры частиц которых были порядка или меньше разрешающего расстояния электронного микроскопа ($\sim 10^{-7}$ см).

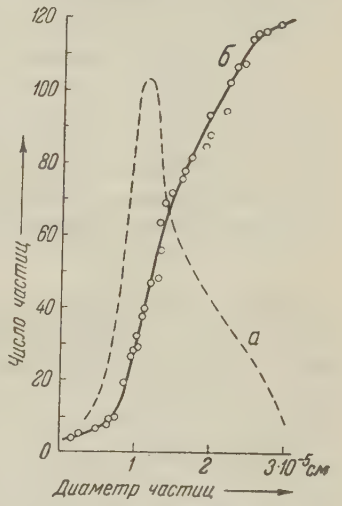


Рис. 2. Дифференциальная (*а*) и интегральная (*б*) кривые распределения частиц при давлении Ar 27 мм

Результаты измерения окислительной способности осадков и данные химического анализа окисленных в атмосферных условиях порошков приведены в табл. 1.

На рис. 4 дана зависимость содержания металла в осадке от среднего размера частиц. Расчет на основании данных рис. 4 показал, что толщина окисленного слоя слабо зависит от размера частиц и составляет около десяти молекулярных слоев.

Последующее хранение порошков в атмосферных условиях в течение нескольких месяцев практически не изменило их состав и цвет.

Таблица 1

Газ	Давление газа (мм рт. ст.)	Окисление осадка по поглощению O_2, %	Содержание металла в осадке по хим. анализу, %	Газ	Давление газа (мм рт. ст.)	Окисление осадка по поглощению O_2, %	Содержание металла в осадке по хим. анализу, %
H_2	19	—	86	Ar	1	24	81
	36	—	86		3	19	82
					5,5	13,5	85
					8	—	86
He	4	17	83		15	—	95
	12	15	80		23	—	97
	31	20	78		24	—	96
					26	—	92
					27	—	92

Зависимость размера частиц от давления и рода газа можно качественно объяснить, предполагая, что возникновение и рост агрегаций происходит только в тех областях газа, где имеется достаточная концентрация атомов металла, обладающих энергией ниже некоторой величины. При малых давлениях атомы Al достигают стенок сосуда без столкновений, образуя зеркальный осадок. С некоторого давления вблизи стенок возникает область агрегаций, которая по мере повышения давления расширяется в направлении к центру сосуда.

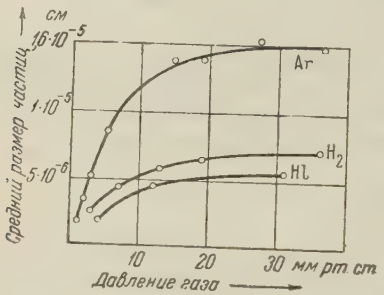


Рис. 3. Зависимость среднего невзвешенного размера частиц от давления для Ar, H_2 и He

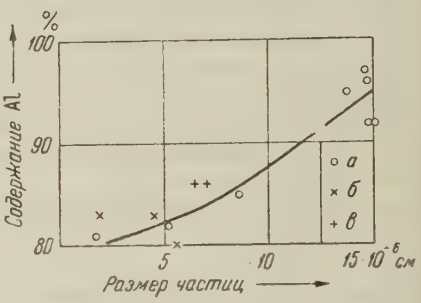


Рис. 4. Зависимость содержания Al в осадке от среднего размера частиц. *а* — Ar, *б* — He, *в* — H_2

Этому расширению области агрегаций соответствует рост размеров частиц, связанный с увеличением числа столкновений и удлинением пути частиц до стенок (начальные участки кривых на рис. 3). При давлениях, соответствующих плоским участкам кривых рис. 3, дальнейший рост частиц прекращается из-за израсходования атомов металла. Расположение кривых для Ar, H_2 и He объясняется различным характером обмена энергией при столкновении атомов Al с атомами и молекулами газов в зависимости от массы и строения последних.

Характерной особенностью полученных аэрозолей является сферическая форма их частиц, выяснение структуры которых может пролить свет на некоторые особенности образования твердой фазы. Нами проводятся опыты в этом направлении.

Считаем своим долгом выразить благодарность члену-корреспонденту Академии наук СССР А. И. Шальникову за ряд ценных советов и указаний.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. I. Gen, I. L. Zelmanoff, A. I. Schalnikoff, Koll. Z., **63**, H. 3 (1933).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Т. ДМИТРИЕВ и С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ОСНОВЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОНОВ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 5 III 1959)

Одним из возможных путей ускорения радиационно-химических реакций является метод сенсибилизации. В отличие от фотохимической сенсибилизации, основанной на передаче энергии возбуждения, в радиационно-химических реакциях возникает возможность сенсибилизации посредством передачи заряда при соударениях ионов с молекулами.

Как известно, особенностью радиационно-химических реакций является создание химически-активных частиц в результате первичной ионизации. Поэтому увеличение концентрации активных для реакции ионов может осуществляться путем перезарядки. Очевидно, что на принципе перезарядки может быть основано также подавление нежелательных радиационно-химических процессов.

Для выяснения эффективности сенсибилизации радиационно-химических реакций на принципе ионной перезарядки мы воспользовались изученной нами реакцией радиационного окисления азота кислородом.

Как было установлено (1), эта реакция происходит в результате образования молекулярных ионов азота N_2^+ и скорость ее пропорциональна эффективности ионизации азота. Поэтому она должна ускориться при увеличении концентрации ионов N_2^+, которое может быть достигнуто посредством передачи заряда от молекулы азота к ионам благородных газов, образующихся при облучении содержащей их смеси. Для этой цели нами были использованы гелий, неон и аргон. Потенциалы ионизации атомов He, Ne и Ar равны 24,45; 21,48 и 15,70 эв, соответственно, и превышают потенциал ионизации молекулы азота (15,576 эв). Таким образом, в облучаемой смеси азота с благородными газами должен происходить процесс перезарядки:

$$N_2 + X^+ \rightarrow N_2^+ + X, \qquad (1)$$

где X — атом благородного газа.

Облучение производилось радиоактивным кобальтом активностью около 10^4 Cu в стеклянных и кварцевых ампулах емкостью $20 \div 50$ см³. Дозировка очищенных газов осуществлялась по давлению. После облучения в ампулу впускали дважды дистиллированную воду и выдерживали для поглощения окислов азота в течение нескольких суток.

Азотная и азотистая кислоты определялись колориметрически. Количество поглощенной энергии γ-излучения определялось по дозиметрической реакции окисления двухвалентного железа. В каждом опыте одновременно облучалось в одинаковых условиях 25 ампул, из которых 3 являлись дозиметрическими. Экспозиции равнялись 70—150 часам, температура опытов 0—30° С, интенсивность облучения составляла $10^{13} — 5 \cdot 10^{14}$ эв/см³сек в различных сериях.

Исследование проводилось в условиях малых превращений, когда выполняется линейная зависимость между количеством образующихся окислов и поглощенной энергией излучения, т. е. процессы разложения продуктов реакции заметно не протекают.

Выполняемость этой линейной зависимости иллюстрируется на рис. 1. Концентрация окислов азота составляла $10^{-2} — 10^{-3}$ мол. %.

Основные результаты приведены на рис. 2. В этих опытах часть воздуха заменялась соответствующими количествами инертного газа. Хотя при этом количества азота и кислорода уменьшаются, скорость реакции возрастает, причем она увеличивается с увеличением количества инертного газа при постоянном количестве воздуха (70 и 200 мм рт. ст.). В смесях с избытком инертного газа скорость реакции значительно больше, чем в отсутствие последнего. Так, в смесях, содержащих 90% аргона, скорость реакции в 2,8 раза больше, чем без аргона. Таким образом, имеет место отчетливая сенсибилизация реакции окисления азота благородными газами. Ранее нами было установлено [1], что ионизация кислорода не приводит к реакции окисления азота. Вообще NO_2 в заметных количествах не образуется, если облучать только кислород [2]. Поэтому увеличение скорости реакции окисления азота в присутствии инертных газов может происходить в основном в результате процесса перезарядки (1).

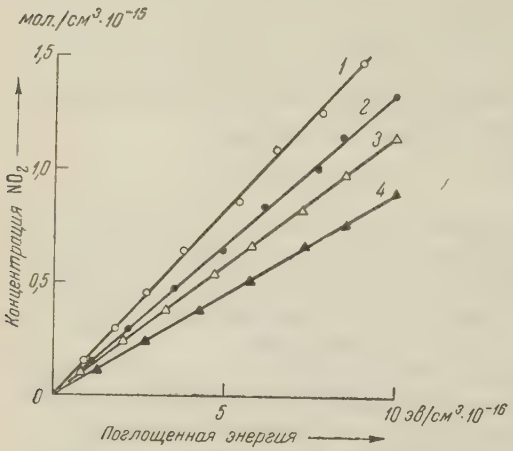


Рис. 1. Зависимость концентраций NO_2 от количества поглощенной энергии. Максимальная экспозиция 120 час., давление 750 мм рт. ст., объем ампулы 31,5 см³, температура 18°; *1* — воздух, *2* — 73% Ar, *3* — 73% Ne, *4* — 73% He

Рассмотрим, насколько относительная эффективность сенсибилизирующего действия благородных газов Ar > Ne > He соответствует относительной эффективности процессов перезарядки (1). Для этого воспользуемся при-

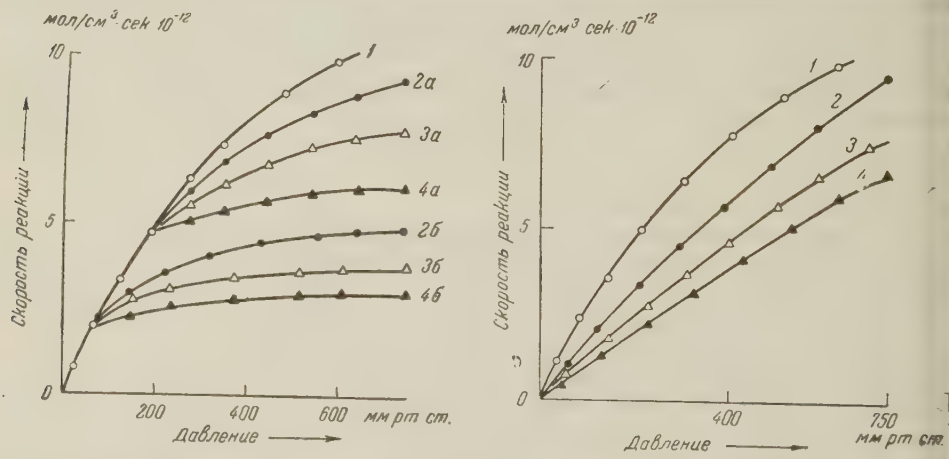


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от давления. Слева — экспозиция 112 час., максимальная интенсивность облучения $1{,}6 \cdot 10^{14}$ эв/см³·сек³, температура 21°, объем ампулы 30 см³. Начальное давление воздуха 200 мм рт. ст. *1* — воздух, *2* — Ar, *3* — Ne, *4* — He. Начальное давление: *а* — 200 мм рт. ст., *б* — 70 мм рт. ст. Справа — экспозиция 92 часа, максимальная интенсивность облучения $4{,}9 \cdot 10^{14}$ эв/см³·сек., молярная доля инертного газа 0,5, температура 25°, объем ампулы 28 см³. *1* — воздух, *2* — 50% Ar, *3* — 50% Ne, *4* — 50% He

ближенным выражением для эффективности неупругих соударений, сопровождающихся электронными переходами с изменением энергии ΔE. Вероят-

кость таких переходов определяется величиной $\frac{a\Delta E}{h\upsilon}$; условием малой вероятности этих процессов является неравенство

$$\frac{a\cdot\Delta E}{h\upsilon}\gg 1, \qquad (2)$$

где a — константа порядка газокинетического радиуса соударения, ΔE — изменение энергии, h — постоянная Планка, υ — относительная скорость ударяющихся частиц.

В табл. 1 сопоставлены исходные данные в левой части неравенства (2) для интересующих нас случаев *. Расчет показывает, что эффективность взаимодействия с Ar больше, чем с Ne, He, как это и получается в опыте. Однако для последних двух рассчитанная относительная эффективность обратна экспериментальной. Причина этого может заключаться в том, что при расчете принято, что образующиеся положительные ионы подчиняются максвелловскому распределению и имеют средние газокинетические скорости. В действительности в условиях облучения скорости ионов могут значительно отличаться от средних тепловых скоростей. Наряду с этим, возможно, при перезарядке с Ne^+, образование возбужденных ионов азота ($N^{+2}\Sigma_u^+$). В этом случае получается $\frac{a\Delta E}{h\upsilon}=693$, так как в этом процессе $\Delta E = 2{,}486$ эв вместо 5,906 эв. Следует указать, что эффективность ионизации также возрастает в ряду He<Ne<Ar. Поэтому различия в чувствительности этих газов могут быть также связаны и с этим обстоятельством.

Таблица 1

Инертный газ	Ar	Ne	He
Потенциал ионизации, эв	15,70	21,482	24,45
Радиус a^*, см·10^8	3,69	3,17	2,96
ΔE, эв	0,124	5,906	8,874
υ, м/сек	391	550	1235
$\frac{a\Delta E}{h\upsilon}$	55,3	1650	1025

* Для a принято среднее значение газокинетических радиусов атомов благородных газов и молекулы азота.

Как видно на графиках, скорость реакции при замене части азотокислородной смеси инертными газами меньше, чем в случае чистой смеси, что обусловлено отчасти тем, что скорость реакции пропорциональна парциальному давлению кислорода, которое уменьшается в смесях с инертными газами. Кроме того, это уменьшение определяется эффективностью процесса перезарядки (1). Попытаемся оценить эффективность этого процесса для различных газов из кинетических данных. Согласно работе [1], в рассматриваемых условиях зависимость скорости реакции от состава смеси подчиняется уравнению:

$$V = KP_{N_2}\cdot P_{O_2},$$

где P_{N_2} и P_{O_2} — парциальные давления азота и кислорода; K — константа скорости реакции. Примем, что введение инертного газа эквивалентно эффективному увеличению концентрации ионов азота, которое пропорционально парциальному давлению инертного газа.

Эффективность процесса перезарядки будем характеризовать некоторым суммарным коэффициентом β**.

* Для азота принят потенциал ионизации 15,576 эв и газокинетический радиус 1,75 Å.

** Расчет методом стационарных концентраций образующихся дополнительно в результате перезарядки концентрации ионов азота, показывает, что она не зависит от давления азота, если учитывать только процессы ионизации, перезарядки и рекомбинации ионов. Уравнение (4) получается независимо от того, какая элементарная реакция лимитирует процесс; β, естественно, учитывает различия в эффективности ионизации разных газов.

Тогда приближенно:

$$V \simeq K\,(P_{N_2} + \beta P_X)\,P_{O_2}, \qquad (4)$$

где P_X — давление благородного газа.

Результаты расчета коэффициента β из экспериментальных данных приведены в табл. 2. При расчетах принималось, как это было установлено в работе ([1]), что «константа» скорости реакции изменяется с давлением следующим образом:

$$K = b\sqrt{\frac{T}{\alpha P}}, \qquad (5)$$

где α — коэффициент рекомбинации ионов, T — температура, P — давление, b — коэффициент, зависящий от свойств газов и параметров излучения.

Таблица 2

Смесь газов	Отношение давления азотно-кислородной смеси или азота к давлению инертного газа					
	2:1	1:1	1:2	1:3	1:5	1:10
$N_2 + O_2 + He$, 1 атм	0,61	0,34	0,23	0,11	0,07	0,06
$N_2 + O_2 + Ne$, 1 атм	0,71	0,43	0,29	0,15	0,09	0,08
$N_2 + O_2 + Ar$, 1 атм	0,86	0,48	0,34	0,17	0,12	0,10
$N_2 + H_2O + He$, 40 атм	0,73	0,65	0,63	0,61	0,59	0,58

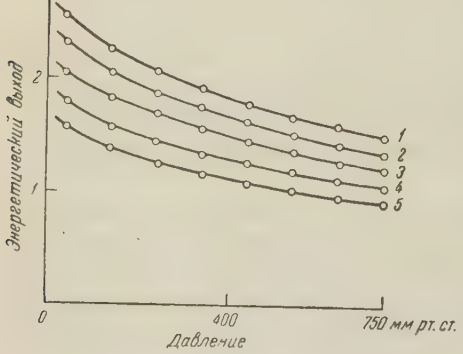


Рис. 3. Зависимость энергетического выхода реакции от давления. Экспозиция 96 час., максимальная интенсивность облучения $1{,}25 \cdot 10^{14}$ эв/см^3. сек. Смесь состава: *1* — 80% N_2 + 20% O_2; *2* — 40% N_2 + + 10% O_2 + 50% Ar; *3* — 40% N_2 + 10% O_2 + 50% Ne; *4* — 40% N_2 + 10% O_2 + + 50% He; *5* — 26% N_2 + 7% O_2 + 67% He

Для реакции азота с водой был принят, согласно опытным данным, для скорости реакции первый порядок по азоту.

Как видно из табл. 2, эффективное сечение перезарядки для аргона может быть близко к единице. С разбавлением азотно-кислородной смеси благородным газом величина β уменьшается. Это может быть связано с процессом рекомбинации ионов, конкурирующим с перезарядкой:

$$X^+ + O_2^- \rightarrow \vec{X} + \vec{O}_2. \qquad (6)$$

В отсутствие кислорода величина β уменьшается значительно слабее.

Не исключено также, что при больших концентрациях благородного газа эффективность перезарядки уменьшается в результате нейтрализации его ионов на стенках сосуда.

Энергетический выход реакции в смесях с благородными газами несколько ниже, чем в отсутствие последних. Зависимость энергетического выхода для различных смесей от давления дана на рис. 4. Падение выхода с давлением обусловлено в основном рекомбинацией ионов и подробно рассмотрено в статьях ([2,3]).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
28 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий. Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 145, 171. [2] М. Т. Дмитриев, ЖФХ, 32, 2418 (1958). [3] М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, 33, 463 (1959).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. И. КОБЫШЕВ

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА НА СПЕКТР ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА УРАНИЛА

(*Представлено академиком А. Н. Терениным 24 III 1959*)

В последнее время большое внимание уделяется спектральному изучению комплексных соединений иона уранила ([1-4]). В литературе указывалось на исключительно высокую чувствительность его спектров люминесценции к изменениям окружающей среды ([5,6]). С целью выяснения природы этого воздействия в настоящей работе проведено изучение изменений спектров люминесценции иона уранила, находящегося в состоянии адсорбции на поверхности окисных адсорбентов. В работе Шваба приближенно определена только спектральная область поглощения иона уранила в состоянии адсорбции на окиси алюминия ([7]), но спектр адсорбата особенно в вакуумных условиях не изучался. В настоящей работе сделана попытка использования спектра люминесценции координированного иона с резко выраженной, характерной для данного состояния колебательной структурой спектра, в качестве спектрального индикатора изменений, испытываемых молекулой (ионом) при адсорбции. Исследование представляет также практический интерес, так как в ряде осадочных пород ион уранила находится именно в адсорбированном состоянии ([8]).

В работе применялась обычная методика получения спектров люминесценции при падении возбуждающего света ($\lambda = 3650$ Å) от лампы ПРК-4 под углом в 45° к направлению наблюдения. Спектр люминесценции регистрировался фотографически на фотопленке «Изопанхром» спектрографом с относительным отверстием 1 : 4 с дисперсией 150 Å/мм в области 5000 Å при спектральной ширине щели 1,5 Å. Применялась также фотоэлектрическая регистрация спектра на спектрографе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1. Адсорбенты предварительно прокаливались на воздухе в течение нескольких часов при температуре 650—700° С до полного исчезновения или резкого уменьшения собственной люминесценции с голубоватым оттенком. Адсорбция проводилась в статических условиях из водных растворов ураниловых солей (нитрат, сульфат, калийуранилсульфат) при изменении концентрации растворенного вещества от 10^{-2} до 10^{-4} моль/л. Затем образец промывался дистиллированной водой с целью удаления анионов исходного раствора; объем воды в десять раз превышал объем растворителя. Промывание водой не приводит к удалению адсорбата с поверхности. Как известно, ураниловая соль хорошо растворима в воде, однако последнее обстоятельство показывает, что ион уранила закреплен на поверхности адсорбента. При обработке адсорбата вместо воды раствором солей ($Bi(NO_3)_3$) наблюдается типичная для состояния адсорбции реакция ионного обмена, в которой происходит вытеснение иона уранила с поверхности адсорбента, например, катионом Bi^{3+}, в то время как ион Cu^{2+}, стоящий в адсорбционном ряду после иона уранила ([9]), т. е. сорбирующийся слабее, чем ион U_2^{++}, не удаляет последнего из поверхностного слоя. Наличие ионнообменных реакций можно проследить по изменению окраски и люминесценции адсорбента с адсорбатом. Таким образом, следует считать, что силы связи меж-

ду поверхностью и адсорбированным ионом уранила имеют ионный характер, как при адсорбции других катионов ([10,11]). Для наблюдения спектров люминесценции в вакууме при температурах 90° К или 77° К образец помещался в разборный дюаровский сосуд, присоединенный к вакуумной установке (10^{-4}— 10^{-5} мм рт. ст.), и обезгаживался обычно в течение 5—6 часов при температуре 200° С.

На рис. 1 представлены спектры люминесценции гидратированного иона уранила, адсорбированного на силикагеле, микропористом стекле, приготовленном по методу Гребенщикова и Молчановой ([12]) *, алюмогеле, алюмосиликагеле, катализаторе Гудри, хроматографической бумаге и окиси магния при 90° К. Видно, что положение максимумов полос спектров люминесценции иона уранила на различных адсорбентах не совпадает с положением их ни в одной из серий спектров водных растворов уранилнитрата. Своеобразие спектров люминесценции адсорбата и их отличие от спектров водных растворов не обусловлено изменением концентрации люминесцирующего вещества в поверхностном слое ([13]). Прогревание в вакууме до 150—250° С могло привести к образованию на поверхности адсорбента кристаллической фазы, однако спектры адсорбированного иона уранила отличаются не только от спектров растворов, но и от спектров кристаллогидратов как числом и положением максимумов полос, так и распределением интенсивности между ними. В спектрах адсорбата не наблюдаются частоты, приписываемые обычно колебаниям кристаллической решетки ураниловых солей.

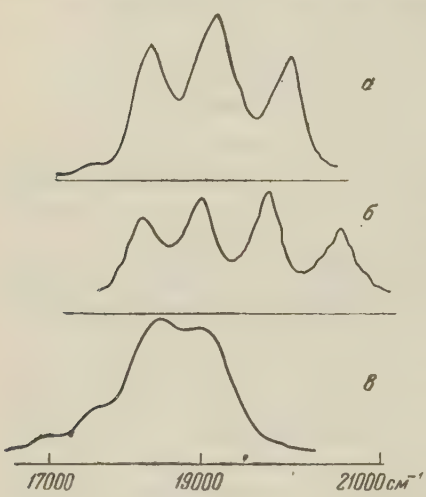


Рис. 1. Спектры люминесценции при 90°К гидратированного иона; *а* — $(UO_2 \cdot 2H_2O)^{++}$ / силикагель, $(UO_2 \cdot 2H_2O)^{++}$ / микропористое стекло, $(UO_2 \cdot 2H_2O)^{++}$ / алюмогель, $(UO_2 \cdot 2H_2O)^{++}$ / алюмосиликагель, *б* — $(UO_2 \cdot n\,H_2O)^{++}$ / окись магния, *в* — $(UO_2 \cdot n\,H_2O)^{++}$ / хроматографическая бумага

Вид спектра зависит от типа выбранного адсорбента (рис. 1), что еще раз указывает на воздействие поверхности, изменяющей состояние иона уранила. Кроме того, сильное воздействие поверхность адсорбента оказывает на интенсивность люминесценции. Установлено наличие очень сильного свечения иона уранила даже при 290° К, хотя последний, как указывал Гордон, не люминесцирует ни в растворе ни в кристалле при температуре выше 163° К ([13]). При адсорбции на бентоните (Огланлинского месторождения) и хроматографической бумаге при комнатной температуре люминесценция не наблюдалась.

Спектральные данные в совокупности с приведенными выше экспериментальными результатами по вымыванию ионов дают возможность сделать заключение о наличии адсорбированного состояния иона уранила на поверхности адсорбентов.

Спектры люминесценции гидратированного иона уранила в адсорбированном состоянии на микропористом стекле ** при 290° К резко отличаются от спектров кристаллогидратов ([6]), водных растворов уранилнитрата ([13]) а также ураниловых стекол ([14]) и гидроокисей ([15]). Во-первых, интенсивность свечения адсорбата значительно возрастает по сравнению с интенсивностью свечения раствора и наблюдается перераспределение интенсивности между

---

* Пользуясь случаем, автор выражает исключительную признательность О. С. Молчановой за любезное приготовление образцов микропористого стекла.

** Все сказанное ниже справедливо и для адсорбированного состояния иона уранила на силикагеле, алюмогеле и алюмосиликагеле.

дельными полосами; во-вторых, изменяется число, положение и форма иболее интенсивных полос. Если в спектре гексагидрата уранилнитрата и его раствора в воде обычно наблюдается от пяти до шести наиболее ин-нсивных полос с положением максимумов при 20575, 19710, 18840, 17975, 7110 $см^{-1}$, то в спектре люминесценции иона уранила $(UO_2 \cdot nH_2O)^{++}$ в ад-рбированном состоянии на пористом стекле наблюдается только три по-осы с положением максимумов 20080, 19240, 18420 $см^{-1}$. Интенсивность ечения возрастает при понижении температуры до 90° К, однако при этом, отличие от кристаллов, не появляется структура полос, и они сужаются начительно. Отсюда следует, что размытость полос спектра люминес-енции обусловлена взаимодействием иона с поверхностью адсорбента. онижение температуры вызывает смещение его спектра в направлении меньших длин олн, и максимумы наблюдаются при 20160, 9340, 18500 $см^{-1}$.

Полосы спектра люминесценции адсорби-ованного иона $(UO_2 \cdot nH_2O)^{++}$ сдвинуты на)—80 $см^{-1}$ в коротковолновую область ектра относительно максимумов полос вто-ой серии быстро замороженного раствора анилнитрата в воде ([13]). Так как наблюдае-ый нами спектр адсорбата лучше всего соот-тствует одной из серий полос спектра $O_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ([6]), то его, естественно, едует приписать люминесценции иона UO_2^{++}, меющего в координационной сфере две мо-екулы воды.

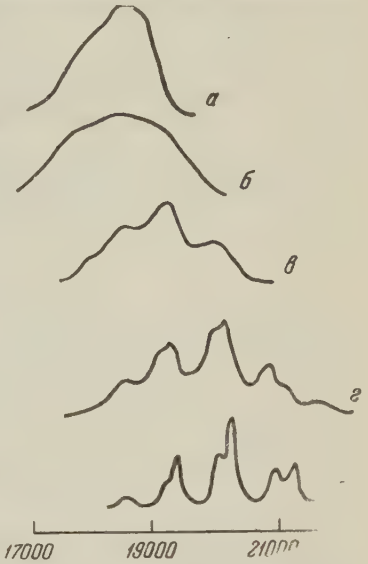


Рис. 2. Спектры люминесценции при 77°К: *а* — дегидратированного иона уранила в состоянии адсорбции на микропористом стекле; *б* — безводного уранилнитрата; *в*— после воздействия на дегидратированный ион уранила в состоянии адсорбции паров воды, *г* — после воздействия на него газа NO_2; *д* — комплексного соединения $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$

У образца, помещенного в вакуум и под-ергнутого обезгаживанию в течение 2—5 асов при температуре 150—200° С, умень-ается интенсивность свечения по всему ектру с более сильным изменением интен-ивности коротковолновой полосы. Все поло-ы спектра люминесценции при этом еще олее сильно размываются. Дальнейшее обез-аживание в течение 15 часов и более очень ильно уменьшает интенсивность свечения, олностью исчезает структура спектра, при ом максимум интенсивности смещается в линноволновую сторону (18300 $см^{-1}$). Спектр редставляет широкую асимметричную поло-у. Продолжительное обезгаживание в течение —15 дней без нагревания приводит к аналогичному изменению спектра лю-инесценции. Следовательно, преобразование структурного спектра люмине-ценции в бесструктурный обусловлено изменением степени гидратации иона ранила. Описанные выше изменения спектра обратимы — воздействие паров ды на систему UO_2^{++} — микропористое стекло наблюдается через несколько асов после их выпуска и приводит к появлению утраченной при обезгажива-ии структуры спектра. На рис. 2 *в* представлен спектр люминесценции осле воздействия на дегидратированный ион паров воды. Как видно из исунка, спектр из широкой асимметричной полосы переходит в первоначаль-ый с тремя отчетливо выраженными максимумами. Действие газа NO_2 налогично воздействию паров H_2O, однако при этом наблюдается смещение сего спектра с незначительным изменением расстояний между полосами. аким образом, можно сделать заключение о том, что в состоянии адсорб-ии ион уранила способен координировать различные молекулы, при этом аблюдается изменение электронного перехода с незначительными измене-иями частоты полносимметричного колебания иона уранила. Для сравне-

ния на рисунке приведен спектр люминесценции комплексного соединени $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2NO_2$ и безводного уранилнитрата.

Результаты настоящей работы показывают, что структурный спект люминесценции появляется при координации иона уранила, как указан ранее ([16]).

Спектр люминесценции иона уранила при адсорбции на щелочном ад сорбенте (в качестве которого взят MgO) имеет иное положение полос п сравнению с кислотными. Максимумы полос расположены при 20600 19800, 19000, 18180 $см^{-1}$ и смещены в сторону меньших длин волн отно сительно их положения в спектрах кристаллов и растворов. В состоянии ад сорбции на всех типах адсорбентов наблюдается понижение частоты полно симметричного колебания по сравнению с ее значением в кристаллах и рас творах.

Работа проведена под непосредственным руководством акад. А. Н. Те ренина, которому автор выражает глубокую благодарность за предложен ную тему, повседневную помощь и ценные советы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Feldman, J. R. Havil, W. F. Neumann, J. Am. Chem. Soc., 76 4726 (1954). [2] О. В. Володько, А. Н. Севченко. Оптика и спектроскопия, 4 40 (1958). [3] M. Freymann, K. Chantrel, C. R., 227, 10-9 (1948). [4] A. Kiss J. Nyiri, Zs. f. anorg. u. allgem. Chem., 249, 340 (1942). [5] В. Л. Левшин, Г. Д Шереметьев, ЖЭТФ, 17, 204 (1947). [6] А. Н. Севченко, В. М. Вдовен ко, Т. В. Ковалева, ЖЭТФ, 21, 204 (1951). [7] M. G. Schwab, Zz. f. phys. Chem 53(B), 1 (1942). [8] A. F. Frederickson, Science, 108, 184 (1948). [9] Т. Б. Гапон ДАН, 58, 595 (1947). [10] M. T. Roger, R. V. Vennen, J. Am. Chem. Soc., 75, 175 (1953). [11] C. M. French, J. P. Howard, Trans. Farad. Soc., 52, 102 (1956 [12] О. С. Молчанова, И. В. Гребенщиков, ЖОХ, 12, 537 (1942 [13] Б. Е. Гордон, Укр. хим. журн., 17, 688 (1951); Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 62 (1951). [14] F. A. Kröger, J. M. Sterels, P. G. Botden, Philips Res. Rept 3, 46 (1948). [15] D. T. Vier, M. L. Schultz, J. Opt. Soc. Am., 38, 811 (1948 [16] Г. И. Кобышев, Д. Н. Суглобов, ДАН, 120, 330 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ш. М. КОГАН и В. Б. САНДОМИРСКИЙ

К ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ХЕМОСОРБЦИИ НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

(*Представлено академиком В. И. Спицыным 16 III 1959*)

К настоящему времени накопился ряд экспериментальных данных по иянию адсорбции на электронные характеристики полупроводников, горые позволяют уточнить наши представления о хемосорбции на полуоводниках. Прежде всего сюда относятся измерения изменения работы выда при адсорбции ([1-3]) и измерения эффекта поля ([1]).

Можно выделить следующие экспериментальные закономерности:

1. Измеряемые заполнения поверхности адсорбированными молекула, при которых начинают наблюдаться заметные изменения работы выхода kT при $T = 300°$ K), обычно выше $\sim 10^{13}$ см$^{-2}$.

2. Зависимость изменения работы выхода от заполнения обычно является нейной и иногда логарифмической ([3]).

3. Максимальные изменения работы выхода при адсорбции различных вов на различных полупроводниках обычно составляют $\sim$0,3 эв (12 kT и $T = 300°$ K).

Перейдем к обсуждению этих экспериментальных закономерностей. дем считать, что все изменение работы выхода связано с заряжением поохности при адсорбции и проистекающим от этого изгибом энергетических н на поверхности. Последнюю величину выразим в единицах kT и обозначим через u. Легко показать, что величина заряда поверхности (в единицах ряда электрона), при которой изменение работы выхода достигает измемого значения ($u \approx 1$), составляет $\sigma \approx 10^9 - 10^{10}$ см$^{-2}$. Вычисление заряда верхности, при котором изгиб зон составляет 0,3 эв, дает $\sigma \approx 10^{12}$ см$^{-2}$. ким образом, мы видим, что концентрация адсорбированных частиц (N), и которой изменение работы выхода достигает заметного изменения, на -3 порядка превышает соответствующий заряд поверхности.

Согласно электронной теории адсорбции хемосорбированные молекулы тут находиться как в нейтральном состоянии («слабая» связь), так и в ряженном состоянии («прочная» связь) ([5]) *. Удобно ввести следующие а определения. Будем называть «идеализированной» такую поверхсть, все электронные поверхностные состояния которой обусловлены сорбцией рассматриваемого газа. Именно этот случай рассматривался ычно в электронной теории хемосорбции ([5,7]). Будем называть «реальной» верхность, на которой имеется большое число состояний, не связанных дсорбцией данного газа («неадсорбционные» состояния).

Возможны две интерпретации указанного факта резкого несовпадения полнения и заряда поверхности.

I. Поверхность «идеализированная». Только очень небольшая часть сорбированных молекул заряжена ($\lesssim 1\%$). Наблюдаемые изменения электропроводности и работы выхода обусловлены заряженными молекулами.

II. Поверхность «реальная». Почти все адсорбированные молекулы мо быть заряжены. Соответствующий заряд почти полностью компенси-

* Возможность трех типов связи ([6]) мы здесь не рассматриваем.

руется изменением заряда в неадсорбционных поверхностных состояниях, так что результирующее изменение заряда поверхности (и загиба зо относительно невелико.

Рассмотрим интерпретацию I, причем для определенности будем име в виду адсорбцию акцепторного газа. Доля заряженных адсорбированны молекул мала лишь в том случае, если их уровень находится выше уров Ферми. Более того, учитывая первую из отмеченных экспериментальны закономерностей, это должно иметь место с самого начала адсорбции. Таки образом, оставаясь в рамках модели «идеализированной» поверхност надлежит сделать вывод, что уровни адсорбированных частиц всегда леж выше уровня Ферми (а у донорных молекул всегда ниже уровня Ферми даже в начале адсорбции и при любой обработке поверхности. Такое совп дение маловероятно, а его допущение весьма искусственно. Далее, моде «идеализированной» поверхности приводит к фактическому отказу от ря электронных представлений в катализе.

Таким образом, модель «идеализированной» поверхности не может объя нить всю совокупность экспериментальных данных, и это заставляет перей к анализу свойств реальной поверхности. Некоторые из них были уже ра смотрены ранее.

Плотность заряда в неадсорбционных состояниях равна:

$$\sigma = \sum_i N_{Di}\left(1 + \exp\left[\frac{F - E_{Di}}{kT}\right]\exp\left[-u\right]\right)^{-1} - \\ - \sum_i N_{Ai}\left(1 + \exp\left[\frac{E_{Ai} - F}{kT}\right]\exp u\right)^{-1}, \qquad (1$$

где N_{Di}, N_{Ai} и E_{Di}, E_{Ai} — концентрации и энергетические уровни донор ных и акцепторных состояний соответственно; F — уровень Ферми в объем полупроводника.

Уравнение электронейтральности кристалла имеет вид

$$\sigma - N^- + R = 0, \qquad (2$$

где N^- — концентрация заряженных адсорбированных молекул; R – объемный заряд, приходящийся на единицу поверхности. Отсюда получае

$$du / dN^- = (S + dR / du)^{-1}, \qquad (3$$

где

$$S = \frac{d\sigma}{du} = \sum_i N_i \exp\left[\frac{F - E_i}{kT}\right]\exp\left[-u\right]\left(1 + \exp\left[\frac{F - E_i}{kT}\right]\exp\left[-u\right]\right)^{-2}. \qquad (4$$

Здесь N_i и E_i — концентрации и уровни энергии поверхностных состояни независимо от того, акцепторные они или донорные. Согласно (3) u изме няется на 1, когда число заряженных молекул изменяется на $\sim [S(u_0) + (dR/du)_{u_0}]$, где u_0 — начальное значение u.

Можно показать, что

$$(dR / du)_{u=0} \equiv \alpha = \varepsilon kT / 4\pi q^2 L. \qquad (5$$

Здесь ε — диэлектрическая проницаемость; L — длина экранирования; q – абсолютная величина заряда электрона. При $\varepsilon = 10$, $L = 10^{-4} - 10^{-5}$ см $T = 300°$ К $\alpha \approx 10^9 - 10^{10}$ см$^{-2}$. Следовательно, на «идеализированной» поверхности ($S = 0$, $u = 0$) работа выхода должна заметно меняться уж при $N^- \approx 10^9 - 10^{10}$ см^2. Если же концентрация неадсорбционных состоя ний на реальной поверхности велика, так что $S(u_0) \gg \alpha$, то заряжени поверхности станет заметным лишь при гораздо больших заполнениях

Для оценки возможной величины S предположим простейшую модель ергетического спектра поверхности. Пусть полное число неадсорбированх состояний N_S распределено равномерно и плавно по ширине запренной зоны E_G, и пусть уровень Ферми на поверхности расположен краев запрещенной зоны на расстояниях, больших по сравнению с kT. писывая (4) в виде интеграла и полагая $N_S = 10^{15}$ см$^{-2}$, $E_G \approx 2 - 3$ эв, йдем $S = N_S kT / E_G \approx 10^{13}$ см^2. Можно показать, что при разумных ачениях u величина dR/du не больше этого значения S. Поэтому в ссматриваемой модели заметные изменения работы выхода должны иметь сто лишь при $N^- \approx 10^{13}$ см$^{-2}$, что согласуется с опытом.

Проинтегрируем уравнение (3) при $S = N_S kT / E_G \gg dR/du$. Получаем

$$S\Delta u = N^-, \qquad (6)$$

е. линейную зависимость изменения работы выхода от заполнения, блюдаемую на опыте. Используя экспериментальные данные, полученные [3]), можно оценить с помощью (6) величину S. Получается $S \approx 10^{11} - 10^{13}$ см$^{-2}$, соответственно $N_S \approx 10^{13} - 10^{15}$ см$^{-2}$ *.

Таким образом, с помощью модели реальной поверхности можно объясть некоторые закономерности, наблюдаемые на опыте.

В нашем рассмотрении не учитывалось наличия возможного дипольного мента у нейтральных молекул и соответствующего вклада в изменение работы хода. В пользу этого пренебрежения говорят следующие эксперименталье факты: 1) в случае Ge изменения u ([3]) такого же порядка, как и в эффекте ля; 2) наблюдается логарифмическая зависимость Δu от N: 3) величины малы даже при заполнениях порядка монослоя; 4) наблюдаются отклоия от лэнгмюровских закономерностей даже при малых заполнениях. едует, однако, признать, что эти аргументы не решают вопроса однозначно.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому октору физико-математических наук Ф. Ф. Волькенштейну, а также всем астникам семинара Лаборатории катализа Института физической химии СССР за обсуждение результатов работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. H. Brattain, J. Bardeen, Bell Syst. Techn. J., **32**, 1 (1953). [2] В. И. шенко, И. И. Степко, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 211 (1952); В. И. Лянко, Докторская диссертация, Инст. физики АН УССР, Киев, 1958. [3] Э. Х. Еев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, **124**, 606 (1959). [4] Р. Нае r, Semiconductor Surface Physics, Univ. Pennsylvania Press, 23, 1957. [5] Ф. Ф. Вольнштейн, Усп. физ. наук, **50**, 253 (1953). [6] Ф. Ф. Волькенштейн, С. З. гинский, ЖФХ, **29**, 458 (1955). [7] В. Б. Сандомирский, Изв. АН СССР, физ., **10**, 211 (1957).

* Объяснение логарифмической зависимости Δu от заполнения не представляет больо интереса. Функции R и σ в уравнении (2) зависят фактически не от u, а от $\exp u$, поэтоогарифмическую зависимость можно получить при различных предположениях.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ

В. А. ПАЛЬМ и А. О. КЫРГЕСААР

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ СПИРТАМИ И ГАЛОГЕНВОДОРОДНЫМИ КИСЛОТАМИ

(*Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 5 III 1959*)

Кинетика и механизм реакции между алифатическими спиртами и гал генводородными кислотами, протекающей по схеме

$$ROH + HHal \rightarrow R - Hal + H_2O$$

исследовались рядом авторов. В некоторых работах ([1-3]) реакция (1) ра сматривается, как бимолекулярное нуклеофильное замещение. Хиншел вуд ([4]) и другие ([5]) придерживаются точки зрения, что скорость реакции лимитируется скоростью распада ионных пар $ROH_2^+ \cdot Hal^-$.

Не исключена также возможность, что скорость реакции (1) лимитиру ся мономолекулярным распадом алкоксоний-ионов, с последующим пара лельным образованием R — Hal и R — O — R за счет реакции карбони ионов, получающихся из алкоксоний-ионов при отщеплении воды, с ио ми Hal^- и молекулами спирта соответственно.

Следовательно, проблема о механизме реакции (1) не может считать решенной окончательно.

Нами была исследована кинетика реакции хлорирования этанола в а солютном этаноле и двух этаноло-водных смесях, в температурном интер ле 100—140°. Реакция проводилась в запаянных ампулах. При исходн концентрациях HCl выше 0,1 моль/л за ходом реакции следили путем отти ровывания оставшегося HCl по Фольгарду. При малых концентрациях H скорость реакции определялась путем измерения изменений электроп водности во времени в ампуле с впаянными электродами. При эт вводились поправки на зависимость электропроводности от концент ции HCl.

В табл. 1 приведены полученные нами значения наблюдаемых моно лекулярных констант h^0_1 скорости реакции при исходных концентраци HCl, больших 0,1 моль/л. Для опытов в абсолютном этаноле констан вычислены по начальным участкам кинетических кривых по формуле:

$$h_1 = -\frac{1}{[HCl]}\frac{d[HCl]}{dt}.$$

В случае этаноло-водных смесей значения h_1 вычислялись по всем т кам на кинетической кривой по мономолекулярному закону, с усреднени результата.

В табл. 2 во втором столбце, приведены значения констант скорости по данным измерения электропроводности при малых исходных концент циях HCl. Вычисления производились по формуле (2).

Как видно из приведенных данных, при концентрациях HCl боль 0,1 моль/л реакция имеет первый порядок. Кинетические кривые в этано водных смесях имели мономолекулярный характер. В абсолютном этан

связи с гормозящим действием воды кинетические кривые имели более ожный характер, однако приближенно следовали также мономолекуляр-му закону до 80—90% превращения.

Таблица 1

Температура, °С	Исходн. конц. HCl, моль/л	$k_I^0 \cdot 10^4$ сек$^{-1}$		
		абс. этанол	96,8% этанол	94,0% этанол
100	0,5	1,66	—	—
110	0,5	4,70	1,88	1,15
120	0,5	11,2	4,85	3,15
130	0,5	21,9	12,7	8,9
140	0,5	—	—	21
120	0,1070	10,5*	—	—
120	0,4464	10,3*	—	—
120	1,460	9,4*	—	—

* В этой серии опытов этанол, по-видимому, содержал небольшую примесь воды, вследствие чего значения констант занижены на 5—7%.

При малых концентрациях HCl мономолекулярная константа скорости инает уменьшаться (см. табл. 2), а порядок реакции, соответственно, еличиваться так же, как в учае реакции HCl с мета-лом ([4]). Однако в случае анола такие изменения на-наются при значительно лее низких концентрациях Cl.

Таблица 2

Температура 101°, $k_I^0 = 18{,}5 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$

Концентр. HCl, моль/л·10^4	$k_I \cdot 10^5$ сек$^{-1}$, набл.	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\sim}$	$k_I \cdot 10^5$ сек$^{-1}$ вычисл.
25,50	8,3	0,670	8,37
6,40	4,1	0,820	4,57
3,20	2,7	0,885	2,91
1,60	1,65	0,920*	1,90

* Вычислено по формуле (3).

Нами были измерены так-и эквивалентные электро-водности растворов HCl абсолютном этаноле при 1° в интервале концентра-ии от 3,2 . 10^{-4} до 0,5 моль/л. зультаты измерений приве-ны в табл. 3.

Вопреки принятым в случае сильных электролитов представлениям до-стим, что в случае растворов HCl в абс. этаноле при 101° степень диссо-ации ионных пар $\alpha = \lambda/\lambda_\sim$. При этом подразумевается, что молекулярного Cl в системе нет. Учитывая это, при малых концентрациях HCl термоди-мическая константа K_i диссоциации ионных пар равна:

$$K_i = \frac{[C_2H_5OH_2^+]\,[Cl^-]}{[C_2H_5OH_2^+ \cdot Cl^-]}\, 10^{-A\sqrt{\mu}} = \frac{(\lambda/\lambda_\sim)^2\,[HCl]}{1-\lambda/\lambda_\sim}\, 10^{-A\sqrt{\lambda/\lambda_\sim [HCl]}}, \qquad (3)$$

е μ — ионная сила; величина A вычисляется, согласно теории Дебая — ккеля, по формуле:

$$A = \varepsilon^2 \sqrt{8\pi N \cdot 10^{-3}} (DkT)^{-3/2}. \qquad (4)$$

Подставляя в (4) $D = 14{,}0$ (вычислено путем экстраполяции к 101° иведенных в литературе данных ([7]), получим: $A = 9{,}60$.

Пользуясь формулой (3), мы вычислили по экспериментальным данным и K_i *. В промежутке концентрации HCl от $0{,}52 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}55 \cdot 10^{-3}$ моль/л

* Измеренные нами значения λ и $\lambda_\sim$ получены в произвольной системе единиц из-за точной калибровки измерительного сосуда при 101°.

K_i остается постоянной и равна $(1{,}45 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-3}$. При $[HCl] > 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л значения K_i начинают быстро уменьшаться с увеличением [HCl]. По-видимому, эта концентрация HCl находится на пределе применимости (3).

Если теперь исходить из предположения Хиншелвуда, что медленной стадией реакции является дегидратация ионных пар, то знание зависимости концентрации ионных пар от концентрации HCl дает возможность вычислить значение константы скорости k_I при малых концентрациях HCl по формуле:

$$k_I = k_I^0 \frac{1 - \lambda / \lambda_\infty}{1 - \lambda_0 / \lambda_\infty}, \qquad (5)$$

где $\lambda_0 / \lambda_\infty$ — среднее значение степени диссоциации ионных пар в промежутке концентрации HCl, в которой измерялась k_I^0. При 101° $\lambda_0 / \lambda_\infty = 0{,}27$. Результаты расчета по формуле (5) приведены в четвертом столбце табл. 2.

Таблица 3

Концентр. HCl моль/л·10³	$\lambda/\lambda_\sim$	Концентр. HCl моль/л·10³	$\lambda/\lambda_\sim$
0,32	0,885	10,10	0,507
0,64	0,820	12,75	0,451
1,28	0,750	25,50	0,387
2,55	0,670	51,0	0,330
5,10	0,570	102	0,280
6,38	0,537	501	0,260

Как видно, вычисленные значения k_I хорошо согласуются с экспериментальными. Как нам кажется, это является доказательством справедливости гипотезы Хиншелвуда (4) относительно механизма реакции (1).

Наблюдаемая мономолекулярность реакции при больших концентрациях HCl может быть объяснена двояким образом. С одной стороны, величина $\alpha = \lambda / \lambda_\infty$ в данном случае незначительно изменяется с ростом [HCl]. Вызванные этим обстоятельством возмущения поэтому незначительны и соблюдается приблизительная мономолекулярность. С другой стороны, не исключена возможность, что при больших значениях [HCl] соотношение $\alpha = \lambda / \lambda_\infty$ неприменимо, и $\alpha = 0$. Тогда измеренные константы k_I^0 являлись бы истинными мономолекулярными константами скорости дегидратации ионных пар. Пока же этого с уверенностью утверждать нельзя. Поэтому также и наблюдаемые значения энергии активации, равной 27 400 кал, и предэкспоненты, равной $2 \cdot 10^{12}$, не могут еще считаться истинными.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, добавки воды к этанолу оказывают на реакцию заметное тормозящее влияние. Природу этого явления можно легко понять, исходя из общих представлений об ингибирующем влиянии добавок оснований к реакционной смеси в случае кислотно-каталитических реакций (8,9). Поскольку в реакцию вступают лишь протонизованные частицы (этоксоний-ионы), то уменьшение концентраций последних, вследствие их взаимодействия с водой, приводит к соответствующему уменьшению наблюдаемой константы скорости реакций. В растворе кислоты в смеси спирта с водой имеет место равновесие:

$$H_3O^+ + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + H_2O. \qquad (6)$$

Концентрационная константа K этого равновесия была нами измерена индикаторным методом спектрофотометрически, в температурном интервале 15—45°, с использованием в качестве индикатора *n*-нитроанилина (6), в 96,6% этаноле. Полученные значения K хорошо описываются уравнением:

$$\lg K = 7{,}87/4{,}574 - 5100/4{,}574\,T. \qquad (7)$$

Величина наблюдаемой константы k_I скорости в этаноле с примесью ды должна определяться соотношением:

$$k_I = \frac{Kk_I^0}{K + [H_2O]/[C_2H_5OH]}, \qquad (8)$$

е k_I^0 — константа скорости в абсолютном этаноле.

В табл. 4 приведены экстраполированные по формуле (7) значения K и температурах кинетических опытов и сопоставлены значения k_I, вычис-

Таблица 4

Температура, °С	K	$k_I^0 \cdot 10^4$	$k_I \cdot 10^4$			
			96,8% этанол		94,0% этанол	
			вычисл.	набл.	вычисл.	набл.
110	0,065	4,70	2,03	1,88	1,33	1,15
120	0,078	11,2	5,32	4,85	3,24	3,15
130	0,096	21,9	11,6	12,7	8,1	8,9

нные по фомуле (8), с экспериментальными данными. Удовлетворитель- совпадение вычисленных значений k с экспериментальными подтверж- ет справедливость приведенной схемы влияния воды на скорость реакции. Если лимитирующей скорость реакции стадией является дегидратация нных пар, то скорость реакции между HBr и этанолом должна быть боль- таковой для HCl, благодаря большей нуклеофильности иона Br^-. По шим предварительным данным, реакция между HBr и этанолом, при $[Br] > 0{,}1$ моль/л и 120° имеет первый порядок. Константа скорости при- оно в два раза больше соответствующей величины для HCl.

Авторы выражают свою признательность студентке Л. Плоом, приви- вшей активное участие в выполнении экспериментальной части настоя- го исследования.

Тартуский государственный университет

Поступило 3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] S. Kilpi, Soumen kemistilehti, **26B**, № 2, 9 (1953). [2] J. F. Norris, Rec. v. Chim., **48**, 885 (1929). [3] E. Grunvald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 2051 (1947). [4] C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **1935**, 599. [5] G. M. Ben- lt, F. M. Reynolds, J. Chem. Soc., **1935**, 131. [6] E. A. Braude, J. Chem. Soc., 8, 1971. [7] N. Koizumi, T. Hanai, Bull. Inst. Chem. Res. Kyato Univ., 14 (1955). [8] Н. М. Чирков, М. И. Винник, С. Г. Энтелис, В. И. еткова, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способ- ти, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 496. [9] В. А. Пальм, ЖФХ, **32**, 620 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИ

Член-корреспондент АН СССР И. Н. ПЛАКСИН и Р. Ш. ШАФЕЕВ

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЙОДА НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Нашими работами обнаружено, что элементарный йод является соб рателем сульфидных минералов и активирует их при флотации. По данны предыдущих исследований (1) йод является веществом, обладающим пр родной флотируемостью. По своей флотируемости йод приближается к э ментарной сере, вследствие того, что у него, так же как у серы, междумол кулярные силы малы по сравнению с межатомными: расстояния между ат мами в молекуле йода составляют 2,70 Å, а между его молекулами в криста ле 3,54 Å. Для серы эти расстояния равны соответственно 2,10 и 3,30 Å.

Нами проведены исследования по изучению действия йода в качест реагента-собирателя флотации сульфидных минералов. Для характеристи адсорбции йода сульфидными минералами применялся насыщенный раств элементарного йода в дистиллированной воде (0,0266% при 18,5° С).

100 мл раствора перемешивались 10 минут с 1 г сульфидного минера крупностью — 100 + 150 μ и —74 + 0 μ. Сравнительные результаты а сорбции йода сульфидными минералами приведены в табл. 1.

Таблица 1

Адсорбция йода сульфидами

Минерал	PbS	$CuFeS_2$		FeS_2		ZnS
Закрепление йода, мг на 1 г минерала	3,312	4,95	24,6	7,6	20,8	26,6
Крупн. частиц минерала, μ	—150 +100	—150 +100	—74 +0	—150 +100	—74 +0	—74 +0

Флотационное воздействие йода устанавливалось во флотационной м шине с камерой объемом 100 мл и навеской минерала в 40 г. Время перем шивания с собирателем 3 минуты, время флотации 3 минуты. Исходна проба представляла смесь минералов: сульфида крупностью —74 + 0 10 г, и кварца крупностью —150 + 100 μ 30 г. Ксантогенат и йод вводили раздельно в количестве по 10 мг/л. Для пенообразования вводилось сосново масло. Результаты флотации приведены в табл. 2.

Как показали флотационные опыты, элементарный йод обладает явн ми собирательными свойствами для сульфидных минералов.

Флотационные свойства йода определяются его собирательными свойс вами вследствие адсорбции на поверхности минералов. Кроме того, мог сказываться значительные окислительные свойства йода по отношени к ксантогенату.

Йод, взаимодействуя с ксантогенатом, окисляет его, и в результате реа ции образуется диксантогенид. Образование диксантогенида в процессе о

Таблица 2

Результаты флотационных опытов

Извлечение галенита, %	Извлечение кварца, %	Реагенты
37,7	0,1	Сосновое масло 10 мг/л
91,7	0,4	Бутиловый ксантогенат 10 мг/л, сосновое масло 10 мг/л
91,1	0,9	Раствор йода 10 мг/л, сосновое масло 10 мг/л
95,6	3,2	Раствор йода 10 мг/л, бутиловый ксантогенат 10 мг/л, сосновое масло 10 мг/л
(извлечение сфалерита)		
45,6	—	Сосновое масло 10 мг/л
86,8	0,1	Бутиловый ксантогенат 10 мг/л, сосновое масло 10 мг/л
65,6	—	Раствор йода 10 мг/л, сосновое масло 10 мг/л
87,4	0,2	Раствор йода 10 мг/л, бутиловый ксантогенат 10 мг/л, сосновое масло 10 мг/л

аботки минералов ксантогенатом и элементарным йодом установлено лытами с бутиловым ксантогенатом, меченным радиоактивной серой S^{35}. авеска сульфидного минерала крупностью —74 + 0 μ и весом 1 г обраба-ывалась перемешиванием в 100 мл раствора бутилового ксантогената кон-ентрацией 10 мг/л и раствором йода концентрацией 0,026%. Результаты пытов приведены в табл. 3.

Полученные результаты подтверждают образование диксантогенида при овместной обработке минерала ксантогенатом и йодом.

Таблица 3

Изменение закрепления бутилового ксантогената на сульфидных минералах после обработки раствором йода

Закрепление ксантогената, имп/мин	Минерал			
	PbS	$CuFeS_2$	FeS_2	ZnS
Обработка ксантогенатом	1315	1370	1770	1009
Раздельная обработка растворами йода и ксантогената	3080	2326	5890	1800
Обработка ксантогенатом и промывка эфиром	700	530	890	887
Раздельная обработка раствором йода и ксантогената с послед. промывкой эфиром	745	500	687	500

Нами предполагается следующий механизм активирующего действия ода на ксантогенатовую флотацию сульфидных минералов. Закрепляясь а поверхности частиц минералов пульпы, йод воздействует на молекулы сантогената, образуя диксантогенид, который затем закрепляется на суль-идных минералах,

Таким образом, элементарный йод является собирателем сульфидных инералов. В то же время он взаимодействует с ксантогенатом на поверх-ости раздела минерала и жидкой фазы пульпы с образованием диксан-огенида Небольшие добавки йода при флотации сульфидных руд интенси-ицируют флотируемость сульфидных минералов.

Поступило
27 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. M. Gaudin, H. L. Miaw, H. R. Spedden, Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, 3, London, 1957 p. 202.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ПОЛЯКОВА, К. И. ЗИМИНА, А. А. ПЕТРОВ и Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

МАСС-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(*Представлено академиком Б. А. Арбузовым 26 III 1959*)

Изучение взаимодействия винилацетиленовых углеводородов с электрофильными, нуклеофильными и радикальными реагентами позволило выявить ряд закономерностей в их реакционной способности, обусловленных особенностями химического строения ([1]). С целью объяснения этих закономерностей было предпринято систематическое изучение зависимости между строением винилацетиленовых углеводородов и физическими свойствами, связанными с реакционной способностью. Соответствующие данные по инфракрасным спектрам ([2]), спектрам комбинационного рассеяния ([3]), дипольным моментам ([4]) изомерных винилацетиленов уже опубликованы.

Задачей данной работы было установление связи между строением винилацетиленовых углеводородов и их масс-спектрами. Изучение последних, как известно, позволяет делать общие выводы об устойчивости и относительной реакционной способности органических соединений. С другой стороны, масс-спектры представляют собой ценный материал для целей идентификации и анализа различных веществ.

Нами были исследованы масс-спектры винилацетилена и всех возможных его метильных замещенных (пропенилацетилена *, изопропенилацетилена и винилметилацетилена). В литературе имелись данные только для винилацетилена ([5]).

Методы получения и константы использованных в работе углеводородов описаны ранее ([1, 3, 4]).

Масс-спектры снимались на приборе типа МС-1 при ускоряющем напряжении 2500 в, токе эмиссии 1,5 ма и энергии ионизирующих электронов 70 эв. Для определения потенциалов ионизации и появления в схему регулирования энергии ионизирующих электронов были внесены изменения, обеспечивающие точность измерения потенциалов $\pm 0{,}1$ эв.

Масс-спектры винилацетилена и его ближайших гомологов даны в табл. 1. Из рассмотрения таблицы можно сделать следующие выводы.

В спектре винилацетилена, как и в спектрах дивинила и диацетилена, максимальным по интенсивности является молекулярный ион ([5]). Наиболее интенсивные осколочные ионы образуются при разрыве связи С—Н. Интенсивности ионов с массами 51, 50 и 49 составляют соответственно 50, 42 и 13% от интенсивности максимального пика. Осколочные ионы, обусловленные распадом по углерод-углеродным связям, для винилацетилена не характерны. Заметный распад имеет место только по связи С–С с образованием иона с массой 26.

Введение в молекулу винилацетилена метильного радикала (в любое положение) несколько снижает стабильность молекулярного иона, однако он по-прежнему имеет максимальную интенсивность. Между тем в масс-спектрах пиперилена и изопрена, а также их более предельных аналогов максимальной интенсивностью обладают уже осколочные ионы.

* Смесь примерно равных количеств цис- и транс-форм.

Масса и состав осколков	Интенсивность ионов				Масса и состав осколков	Интенсивность ионов			
	$HC\equiv C-CH-CH_2$ (5)	$HC\equiv C-CH=CH-CH_3$	$HC\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$	$CH_3-C\equiv C-CH=CH_2$		$HC\equiv C-CH-CH_2$ (5)	$HC\equiv C-CH=CH-CH_3$	$HC\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$	$CH_3-C\equiv C-CH=CH_2$
12 C^+	1,5	5,3	2,4	0,9	49 C_4H^+	13,0	47,7	1,6	4,0
13 CH^+	1,3	—	—	—	50 $C_4H_2^+$	41,9	6,5	12,3	10,0
14 CH_2^+	1,2	—	—	—	51 $C_4H_3^+$	50,2	17,5	25,8	17,0
15 CH_3^+	0,4	—	—	2,0	52 $C_4H_4^+$	100,0	9,3	—	—
25 C_2H^+	3,6	—	—	1,6	53 $C_4H_5^+$	4,4	3,7	1,6	—
26 $C_2H_2^+$	11,0	4,8	3,7	3,8	54 $C_4H_6^+$	—	2,2	—	—
27 $C_2H_3^+$	2,9	12,7	9,2	8,3	55 $C_4H_7^+$	—	7,5	5,0	—
28 $C_2H_4^+$	0,5	—	—	—	56 $C_4H_8^+$	—	4,1	1,3	—
36 C_3^+	1,5	—	—	1,7	57 $C_4H_9^+$	—	3,1	1,3	—
37 C_3H^+	5,1	—	—	9,7	60 C_5^+	—	—	—	—
38 $C_3H_2^+$	2,2	—	8,2	17,0	61 C_5H^+	—	6,2	1,6	12,0
39 $C_3H_3^+$	0,8	89,1	71,7	91,5	62 $C_5H_2^+$	—	8,7	2,8	15,0
40 $C_3H_4^+$	0,6	46,8	39,3	—	63 $C_5H_3^+$	—	16,8	5,0	21,9
41 $C_3H_5^+$	—	37,4	29,2	1,8	64 $C_5H_4^+$	—	4,7	0,6	—
42 $C_3H_6^+$	—	7,5	4,4	—	65 $C_5H_5^+$	—	49,5	41,8	38,0
43 $C_3H_7^+$	—	13,1	11,3	1,0	66 $C_5H_6^+$	—	100,0	100,0	100,0
48 C_4^+	2,8	—	—	—	67 —	—	6,9	5,4	—

На кривой распределения ионов по числу углеродных атомов для всех омеров C_5H_6, как и в случае 1,3-диенов и ацетиленов, наблюдаются два ксимума (для ионов $C_3H_X^+$ и $C_5H_X^+$) *.

Разрыв молекулы по связи С—Н имеет у всех изомеров сравнительно сокую и примерно равную вероятность (40—50%), по-видимому, вслед-ие образования устойчивых благодаря сопряжению ионов с массой 65. Изомеры с нормальной цепью отличаются от изопропенилацетилена зна-ельно большей интенсивностью пика 63. Отвечающий ему ион, вероят-возникает по схеме:

$$C_5H_6 \rightarrow C_5H_5^+ \rightarrow C_5H_3^+ + H_2$$

Разрыв молекулы по связи между метильным радикалом и сопряженной темой происходит незначительно (15—25%) для всех изомеров, кроме опенилацетилена. Спектр последнего наиболее резко отличается от спект-изомеров наличием интенсивного пика 49. Соответствующий ион, веро-но, образуется из иона $C_4H_3^+$ с потерей водорода.

Разрыв простой связи между кратными с образованием ионов 41 и 40 енсивно протекает только у винилацетиленов с метильной группой у йной связи. Однако в спектрах всех изомеров весьма интенсивен ион с ссой 39, образование которого, по-видимому, связано с разрывом той же зи и в двух случаях с потерей водорода:

$$C_5H_6 \rightarrow C_3H_5^+ \rightarrow C_3H_3^+ + H_2$$

В спектре винилметилацетилена ион с массой 39 мог также возникнуть разрыве молекулы по тройной связи, однако появление его в спектре мера с разветвленной цепью, а также в спектрах пиперилена и изопрена свидетельствует о большей справедливости первого предположения о его исхождении.

* В случае предельных и этиленовых аналогов этих углеводородов наблюдается толь-один максимум.

Обращает на себя внимание тот факт, что наибольшей устойчивостью об ладают те осколочные ионы, для которых могут быть написаны структурны формулы с сопряженными связями, например: для иона $39CH_2^+ - \overleftarrow{C{\equiv}CH}$ для иона $41\ CH_2^+ - \overleftarrow{CH{=}CH_2}$ и т. д.

Наряду с масс-спектрами, определенные выводы о реакционной способ ности органических соединений позволяет делать сопоставление величи ионизационных потенциалов молекулярных ионов.

Определение потенциалов ионизации исследуемых углеводородов пока зало, что наиболее трудно ионизируется изопропенил-ацетилен (потенциа 10,1 эв). Винилметилацетилен (9,4 эв) и особенно пропенилацетилен (8,5 эв имеют значительно меньшие ионизационные потенциалы, чем винилацети лен (9,9 эв).

Эти результаты интересно было бы сопоставить с данными по кинетик реакций винилацетиленов, проходящих по ионному механизму, однако све дения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива

Поступило 21 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Петров и др., ЖОХ, **20**, 708 (1950); **23**, 1867 (1953); **27**, 1805 (1957); **28** 1994 (1958); ДАН, **90**, 561 (1953); **125**, № 5 (1959). [2] А. А. Петров, Ю. И. Пор фирьева, Г. И. Семенов, ЖОХ, **27**, 1167 (1957). [3] А. А. Петров, В. А Колесова, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, **27**, 2081 (1957). [4] А. А. Петров К. С. Мингалева, Б. С. Купин, ДАН, **123**, 298 (1958). [5] Petroleum Institut Research, Project 44, Mass spectral data, N. Y., 1952. [6] К И. Зимина, А. А. Поля кова, М. В. Тихомирова, Н. С. Сосина, Сборн. Состав и свойства нефтей Изд. АН СССР, 1957, стр. 72.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ

ПОЛИМОРФИЗМ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ

(*Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 III 1959*)

Ранее нами неоднократно было установлено, что различие в свойствах олиморфных модификаций органических веществ в большинстве случаев охраняется и после плавления или растворения кристаллов [1]. Это обстоятельство дало нам основание рассматривать полиморфизм как явление сопряженной изменчивости кристаллических структур и молекулярных конфигураций (или элементарных объединений молекул — ассоциатов, сольватов), способных к более или менее устойчивому существованию в жидких фазах. Такого рода изменчивость молекулярных конфигураций, не меняющую химической индивидуальности вещества и сопровождающуюся малым энергетическим эффектом (порядка 1—5 ккал/моль), мы назвали молекулярным полиморфизмом.

Таблица 1

Концентрация, моль/литр.	э.д.с., мв	ΔpK
1	37,8	1,28
0,5	25,5	0,86
0,2	18,5	0,63
0,1	16,0	0,54
0,05	15,0	0,51
0,005	13,0	0,44
0,002	13,0	0,44

Среди многочисленных случаев молекулярного полиморфизма значительный интерес представляет полиморфизм жирных кислот и, в частности, замещенных уксусной и пропионовой кислот. В последнее время нами были детально исследованы электролитические свойства полиморфных модификаций монохлоруксусной, гликолевой и α, β-дибромпропионовой кислот в неводных растворах. Все эти вещества монотропно полиморфны и имеют следующие точки плавления: монохлоруксусная кислота: α — 61,3°; β — 56,2°; γ — 50,2°; δ — 43,8° С; гликолевая кислота: α — 78,0°; β — 63,0° С; α,β-дибромпропионовая кислота: α — 64,0; —51,0° С.

Исследованию подвергались стабильные α-модификации и метастабильные β-модификации. Третья и четвертая модификации монохлоруксусной кислоты, как чрезвычайно неустойчивые, не исследовались. Метастабильные модификации получались путем осторожного переохлаждения расплавов стабильных модификаций ниже их температуры плавления. В качестве растворителей применялись этиловый спирт, ацетон и дихлорэтан, надлежащим образом очищенные и обезвоженные. Все измерения производились со свежеприготовленными растворами при 25°.

Устанавливалась электролитическая сила отдельных модификаций кислот путем нахождения их констант диссоциации. Определения констант диссоциации производились двумя независимыми методами: путем измерения электропроводности и потенциометрическим методом. При этом последний применялся в различных вариантах построения концентрационных цепей — как путем сравнения исследуемого электрода со стандартным, так и путем непосредственного измерения электродвижущих сил (э. д. с.) изоконцентрационных цепей, т. е. цепей, составленных из включенных друг

против друга полуэлементов, содержащих растворы одинаковой концентрации исследуемых модификаций кислоты, причем во втором случае употреблялись как буферные, так и небуферные растворы.

Измерения э. д. с. буферных цепей производились при двух концентрациях кислот — 0,002 и 0,005 N. Полученные значения ΔpK в этой области разбавления оказались независимыми от концентрации. Для более крепких растворов — свыше 0,01 N, как это видно из приведенной ниже табл. 1, составленной по данным измерения в небуферных изоконцентрационных цепях для α,β-дибромпропионовой кислоты в ацетоне, а также по данным электропроводности, ΔpK существенно возрастает с концентрацией.

Таблица 2

Растворители	Диэл. пост.	α, β-Дибромпропионовая кислота		Монохлоруксусная кислота		Гликолевая кислота	
		э.д.с., мв	ΔpK	э.д.с., мв	ΔpK	э.д.с., мв	ΔpK
Этанол	25,3	22,5	0,76	20,0	0,67	29,2	1,00
Ацетон	19,1	37,8	1,28	52,0	1,74	—	—
Дихлорэтан	10,3	110,0	3,73	101,0	3,36	—	—

В табл. 2 приведены сводные данные ΔpK сравниваемых α- и β-модификаций исследованных кислот в 1 N растворах, вычисленные по э. д. с. изоконцентрационных небуферных цепей.

Из приведенных данных видны довольно существенные различия в электролитической силе отдельных полиморфных модификаций одной и той же кислоты. Заметно также, что это различие усиливается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Эта закономерность особенно наглядно подтверждается данными ранее выполненных нами измерений для монохлоруксусной кислоты в диоксано-водных смесях ([3]), где по мере увеличения содержания воды различия в pK сглаживаются и вовсе исчезают в чистой воде.

Следует заметить, что наблюденные различия сглаживаются также и при длительном стоянии растворов — от 4 до 30 часов: в буферных растворах быстрее, чем в небуферных, а также в зависимости от природы растворителя.

Помимо приведенных выше результатов потенциометрических измерений мы получили также аналогичные данные на основании измерений электропроводности.

Измерения электропроводности производились на установке, описанной нами в предыдущих работах ([4,5]). Там же приведены и более подробные данные результатов этих измерений ([5–7]).

Найденные указанным выше способом значения предельной электропроводности различных модификаций одной и той же кислоты в данном растворителе оказались одинаковыми, в то время как в области концентраций, допускающих экспериментальные определения λ_φ, наблюдались для обеих модификаций существенные различия. Построение полных кривых зависимости $\lambda(\varphi)$ показывает, что найденные нами различия в электропроводности α- и β-модификаций исследуемых кислот сначала с разбавлением возрастают, достигая максимального значения при $\varphi \approx 10^6$ л/моль, когда степень диссоциации близка к половине, а затем уменьшаются, приближаясь к нулю в предельно разбавленных растворах, где λ_0 становится одинаковой для обеих модификаций.

Полученные данные для электропроводности были использованы далее для вычисления констант диссоциации отдельных полиморфных модификаций исследуемых кислот. Найденные таким путем значения констант дис

оциации сопоставлялись с соответствующими значениями, полученными потенциометрическими методами.

В табл. 3 приведены значения различий в константах диссоциации в виде pK для двух модификаций α, β-дибромпропионовой кислоты, полученные различными методами.

Сопоставление приведенных данных свидетельствует об удовлетворительном совпадении значений ΔpK, полученных различными методами, что вполне убеждает в существовании различий в электролитической силе α- и β-модификаций исследуемых кислот.

Таблица 3

№№	Методы определения	ΔpK модификаций α, β-дибромпроп. кисл.		
		в эталоне	в ацетоне	в дихлорэтане
1	Электропроводность	0,15	0,42	—
2	Э.д.с. буферной цепи со стандартной кислотой (пикриновой)	0,16	0,36	0,49
3	Э.д.с. изоконцентрационной буферной цепи	0,17	0,37	0,48
4	Э.д.с. изоконцентрационной небуферной цепи	0,18	0,44	—

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что носителями наблюденных различий в электролитических свойствах отдельных модификаций кислот должны быть молекулы, а не ионы, поскольку при полной диссоциации эти различия исчезают. Последнее обстоятельство должно являться причиной превращения метастабильной модификации в стабильную. В самом деле, поскольку молекулы кислоты находятся в динамическом равновесии с ионами, постоянно должен происходить процесс (диссоциация $\rightleftarrows$ ассоциация с той, однако, особенностью, что обратный процесс (ассоциация) будет уже вести к образованию стабильной α-конфигурации по схеме:

$$\left.\begin{array}{l}\beta\text{-конфигурация} \rightarrow \\ \alpha\text{-конфигурация} \leftarrow\end{array}\right\} \text{ионизированное состояние,}$$

т. е. к необратимому β→α-превращению, что в действительности и наблюдается.

Что касается конфигурационных различий между молекулами α- и β-модификаций исследованных кислот, то мы их усматриваем в различных типах ассоциации — димерной для α-модификации и цепочечной или внутримолекулярной для β-модификаций.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
20 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. С. Уразовский, Молекулярный полиморфизм, Киев, 1956. [2] С. С. Уразовский, ДАН, 77, 1039 (1951). [3] С. С. Уразовский, А. И. Курисько, Харьковск. политехн. инст., **26**, в. 6 (1959). [4] С. С. Уразовский, З. М. Каневская, Тр. Харьковск. политехнич. инст., **4**, в. 2, 45 (1954). [5] С. С. Уразовский, З. М. Каневская, ДАН (в печати). [6] P. Walden, Elektrochem. nichtwäss. Lösungen, Leipzig, 1924. S. 98. [7] R. Fuoss, C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2176 (1933); **57**, 488 (1935).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и В. А. БЛИНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ ОБОГАЩЕНИЯ СТЕКЛА КРЕМНЕЗЕМОМ

(*Представлено академиком И. П. Бардиным 19 III 1959*)

Известно ([1]), что чем прочнее межатомные связи кристаллической струк туры, тем эта структура обладает меньшей способностью к тепловому рас ширению. Ионные кристаллы с наиболее прочными межатомными связям имеют относительно малые коэффициенты расширения.

А. Дитцель ([2, 3]) указывает на зависимость свойств стекла от характер связи между атомами. Структура стекол рассматривается им как совокуп ность (SiO_4)-групп со структурными группами RO_n. Присутствие катионо образующих (RO_n)-группы, повышает подвижность структуры, что в сво очередь ведет к повышению коэффициента расширения стекла. Затем авто сравнивает силу поля катионов и факторы расширения окислов, определен ные Инглишем и Тернером, для расчета коэффициента расширения стекол по аддитивной формуле. За силу поля условно им принимается величин $\frac{z}{a^2}$, где z — заряд иона, а a — расстояние между центрами двух соприка сающихся ионов. На основании сопоставления этих величин дается заклю чение, что молярный коэффициент расширения окислов тем больше, че меньше сила поля их катионов.

Такахаси ([1]) указывает, что расширение есть следствие изменений атом ных расстояний между атомами кислорода и кремния и другими катионам в структуре стекла. Группы SiO_4 очень стабильны и не оказывают большог влияния на тепловое расширение. Поэтому стекло с высоким содержание кремнезема является наиболее термостойким.

Кварцевое стекло как материал для различных стойких изделий пред ставляет большой интерес, так как оно обладает во многих отношениях почт идеальными свойствами (термостойкость, диэлектрические свойства, про рачность для ультрафиолетовых лучей и пр.). Широкому внедрению квар цевого стекла препятствует дороговизна, связанная с высокой температу рой его получения. Трудности получения кварцевого стекла заставили ис следователей искать возможности получения стекла с высоким содержание кремнезема. Стеклом, близким по своим физико-химическим свойствам кварцевому стеклу, но получаемым при менее жестких условиях, является стекло «Викор».

Сущность получения стекла «Викор», которое содержит 96% SiO_2, со стоит в том, что изделия из стекла системы $SiO_2 — B_2O_3 — Na_2O$ подверга ются нагреванию до появления легкой опалесценции, являющейся, по-ви димому, следствием образования щелочных боратов и свидетельствующе о разделении стекла на две фазы: кремнезем и растворимые в минеральны кислотах окислы натрия и бора. После разделения стекла на фазы издели промывают в горячей минеральной кислоте; при этом происходит выщела чивание с поверхности второй фазы, протекающее со скоростью 0,125 мм/час и образование стекол с микроскопическими порами. Обработанные в кисло те изделия промывают в воде, сушат и подвергают нагреву при 1000—1100°

ледствие чего происходит «запаивание» пор в поверхностном слое. В результате этого получаются прозрачные изделия с непористой поверхностью, держащие 96% кремнезема.

Такие изделия характеризуются следующими показателями: температура размягчения 1500°, коэффициент термического расширения при 20—0° $7{,}5 \cdot 10^{-7}$, термостойкость изделий толщиной 3 мм 1250°, изделий толщиной 6 мм 1000°.

По химической стойкости получаемое стекло эквивалентно плавленому кварцу: оно относится к I гидролитическому классу. Стекло это обрабатывается в пламени горелки легче, чем изделия из плавленого кварца. Изделия из него применяются в качестве химически стойкой посуды при точных аналитических работах. Однако из стекла «Викор» невозможно получить толстостенных изделий.

Настоящая работа была проведена с целью получить термостойкое стекло методом обогащения стекла кремнеземом. Разработанный нами способ получения термически устойчивого стекла отличается от других способов тем, что вначале варится агрессивное бесщелочное свинцовое стекло с невысокой вязкостью, в котором, как в жидкой фазе, растворяют дополнительное количество вибромолотого кварцевого песка (или гель кремневой кислоты), причем для улучшения осветления вводится небольшой процент поваренной соли.

В качестве исходных стекол были использованы: 1) боросиликатное стекло типа «Пирекс», 2) высокоглиноземистое стекло, 3) бесщелочное свинцовое стекло. Составы стекол приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных стекол (в весовых процентах)

Тип стекла	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	BaO	ZnO	PbO	ZrO_2	Na_2O	$\alpha \cdot 10^7$
Боросиликатное	80,6	12,4	1,5	—	—	—	—	—	5,5	38,9
Высокоглиноземистое	59	—	23,5	11	4,2	2,3	—	—	—	40,1
Свинцовое (бесщелочное)	43	10	2	—	—	—	40	5	—	41

Стекло обогащалось кремнеземом до максимально возможного предела высокодисперсным кварцевым песком с тониной помола от 1 до 20μ. Хорошо проваренное и осветленное стекло измельчалось в шаровой мельнице и обогащалось кремнеземом. Применялось: а) 50% боросиликатного стекла или 50% высокоглиноземистого стекла или 50% бесщелочного свинцового стекла + б) 50% вибромолотого кварцевого песка. В качестве осветлителя вводилось 3% NaCl и 0,5% As_2O_3.

При нагревании боя стекла с вибромолотым кварцевым песком до температуры 1660—1670° происходит не расплавление, а постепенное растворение зерен кварца в жидкой фазе (стекле). В результате термического воздействия зерна песка они прежде всего претерпевают полиморфные превращения и растрескиваются. Затем, под действием жидкой фазы, процесс растворения зерен песка продолжается преимущественно у поверхностей трещин, в результате чего отдельные зерна кварца «разъедаются». Проникновение жидкой фазы в трещины этих зерен происходит лучше всего у стекол с меньшей вязкостью. Так как наибольшей вязкостью при температуре 1650—1670° обладало высокоглиноземистое стекло, а наименьшей — бесщелочное свинцовое стекло, наилучшие результаты были нами получены при обогащении кремнеземом бесщелочного свинцового стекла. Значительно хуже обогащалось (плохое растворение, плохое осветление) высокоглиноземистое стекло.

На основании полученных результатов была синтезирована серия бе щелочных свинцовых стекол, которые хорошо обогащались кремнеземо Составы стекол приведены в табл. 2. Стекла варились из химически чисты

Таблица 2

Химический состав бесщелочных свинцовых стекол (в весовых процентах)

Окислы	№ образцов															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1
SiO_2	55	53	51	49	47	45	43	41	39	37	35	33	31	29	27	2
B_2O_3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	1
Al_2O_3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	8	
PbO	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	5
ZrO_2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	

материалов. Варка опытных стекол проводилась при температуре 1480 1500° в шамотно-каолиновых тиглях вместимостью 2 кг стекломассы, с в держкой при этой температуре 4 часа в лабораторной керосиновой печи к пельного типа с размером пода 50 × 60 см.

Стекла хорошо проварились и имели желтоватый цвет. Коэффицие термического расширения стекол находился в пределах от $34 \cdot 10^{-7}$ $48 \cdot 10^{-7}$. Хорошо проваренное бесщелочное свинцовое стекло измельчали смешивали с вибромолотым кварцевым песком (тониной помола от 1 20 μ) в следующих соотношениях (в весовых процентах):

Стекло № 12	50	40	30	20
Кварц. вибромол. песок	50	60	70	80

Смесь нагревали до температуры 1670—1690° с выдержкой 4—6 час. кварцевых ванночках размером 300 × 200 × 100 мм с толщиной стен 10 мм. Таким образом нам удалось обогатить бесщелочное свинцовое стек кремнеземом до 80% за счет растворения кварцевого песка в стекле.

Таблица 3

Химический состав исходного и обогащенных стекол (в весовых процентах)

Окислы	Исходное №12	Обогащ. на 50% № 55	Обогащ. на 60% № 64	Обогащ. на 70% № 73	Обогащ. на 80 % № 82
SiO_2	33	66,5	73,2	79,9	86,6
B_2O_3	10	5,0	4,0	3,0	2,0
Al_2O_3	2	1,0	0,8	0,6	0,4
PbO	50	25,0	20,0	15,0	10,0
ZrO_2	5	2,5	2,0	1,5	1,0
$\alpha \cdot 10^7$ расчетное	44	24,75	20,9	17,05	13,2
$\alpha \cdot 10^7$ измеренное	44	25,3	21,4	17,6	13,8

В табл. 3 приведены составы исходного и обогащенного кварцевы песком стекол и их коэффициенты термического расширения.

Мы провели варку двух стекол идентичного состава: непосредствен из шихты и из смеси бесщелочного свинцового стекла и кварцевого песк

Стекло № 12, обогащенное на 60% кремнеземом, отвечающее соста (в весовых процентах): SiO_2 73,2, B_2O_3 4, Al_2O_3 0,8, PbO 20 и ZrO_2 проварилось и осветлилось значительно лучше, чем стекло аналогично состава из шихты, сваренное в одинаковых условиях, при одной и т же температуре.

На основании результатов лабораторных варок термостойких стекол методом обогащения бесщелочных свинцовых стекол кремнеземом, в январе 59 г. были проведены варки стекол на высокочастотной установке Государственном оптическом институте им. С. И. Вавилова.

Сперва было сварено бесщелочное свинцовое стекло № 12 в количестве 0 кг в 100-литровом шамотном горшке при температуре варки 1500° и ыдержке 4 ч. Стекло хорошо проварилось и осветлилось. После измельчения екло № 12 обогащалось кремнеземом на 60, 70 и 80%. В качестве осветителя введены: 3% NaCl и 0,5% As_2O_3. В результате варки этих стекол кварцевых горшках по 40 кг) на высокочастотной установке при температуре 1660—1690° и выдержке 6 ч. были получены хорошо проваренные статочно осветленные стекла.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступило
19 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, М., 1948. [2], A. Dietzel, Glastechn. r., **10**, 319 (1941). [3] A. Dietzel, Glastechn. Ber., **3—4**, 41 (1948). [4] Kentaro-akahashi, J. Soc. Glass Techn., **37**, 3—7, 175 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Б. А. ЗАХАРОВ, В. И. ИВАНОВ и Г. А. КРЫЛОВА

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЕСУ В ПРОЦЕССЕ ОТБЕЛКИ ПОСРЕДСТВОМ АКТИВИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

(*Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 III 1959*)

Для получения гидратцеллюлозных волокон с гомогенной надмолекулярной структурой (с однородной ориентацией и равномерной плотностью упаковки молекул), обеспечивающей высокие значения комплекса свойств прочности, необходимо наличие целлюлозы, гомогенной по молекулярному весу ([1,2]). Как показывают наши и литературные данные, современные способы химической переработки целлюлозных материалов в гидратцеллюлозные волокна не могут обеспечить получение высокопрочных структурно-гомогенных волокон, так как применяемые процессы, хотя, как правило,

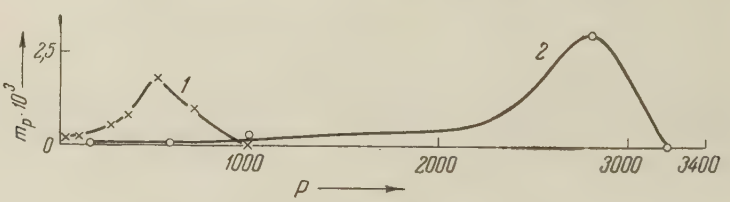


Рис. 1. Молекулярно-весовая гетерогенность сульфитных целлюлоз, выраженная как функция распределения массы. *1* — после отбелки (по данным ([5])), *2* — до отбелки

и изменяют молекулярно-весовую гетерогенность, но не приводят к существенной гомогенизации целлюлозы. Поэтому возникает актуальная задача подробно оценить существующие процессы с точки зрения изменения гомогенности и по возможности модифицировать их в нужном направлении.

Ранее нами показано ([3]), что обработка хлопковой и древесной целлюлозы, разбавленной азотной кислотой, приводит к значительной гомогенизации. Попытки Боннесса ([4]) повысить гомогенность сосновой целлюлозы в процессах сульфатной варки и отбелки, изменяя лишь обычные факторы, не привели к положительным результатам. Как следует из рис. 1, обычная отбелка ([5]) древесной сульфитной целлюлозы также приводит к снижению гомогенности.

В связи с этим представляло определенный интерес попытаться модифицировать окислительный процесс, лежащий в основе отбелки целлюлозы гипохлоритом натрия. С этой целью мы исследовали возможности гомогенизации, которые дает активированное окисление. В качестве активатора применена мочевина. В исследовании использованы препараты целлюлозы, приготовленные Г. А. Крыловой ([6]) при изучении активированного окисления. Гомогенность определяли по фракционному осаждению нитратов целлюлозы. Исходной целлюлозой служила сульфатная целлюлоза, частично отбеленная и облагороженная щелочью, которая имеет молекулярно-весовое распределение, переданное на рис. 2, *3*. При воздействии на эту целлюлозу

похлорита натрия (0,1 г NaClO, pH 11, 20°, модуль ванны 20; 0,5 ч.) проис-
дит обычная деградация длинных цепных молекул целлюлозы. Отсутст-
е четкого максимума на *1* (рис. 2) указывает, что в этом процессе не про-
ходит гомогенизации.

При применении активированного окисления (предварительная обработ-
целлюлозы мочевиной и последующее окисление гипохлоритом натрия —
лярное количество мочевины 0,025, 0,1*N* NaClO, 20°, модуль ванны 20;
5 ч.) происходит значительная специфическая гомогенизация целлюлозы.
а кривой распределения массы (рис. 2, *2*) имеется средний максимум при
епени полимеризации 800. Поскольку время активированного окисления

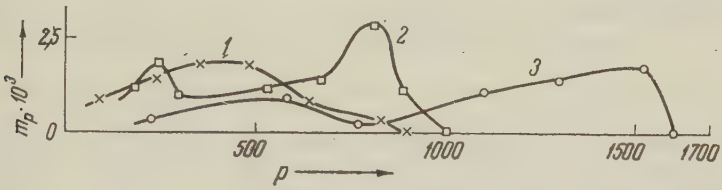


Рис. 2. Влияние отбелки на молекулярновесовую гетерогенность сульфатных целлюлоз: *3* — исходная целлюлоза, частично отбеленная и облагороженная щелочью, *1* — после отбелки гипохлоритом натрия, *2* — после отбелки гипохлоритом натрия в присутствии мочевины

0 раз меньше, чем при окислении одним гипохлоритом натрия, а содержа-
е карбонильных и карбоксильных групп в беленых целлюлозах в основ-
м одинаково ([6]), то наличие гомогенизации в присутствии мочевины сле-
ет связать с повышением доступности длинных цепных молекул для окис-
ющего агента. Происходящая при этом специфическая деградация при-
дит к накоплению молекул со степенью полимеризации 800.

Повышение гомогенности целлюлозы в процессе отбелки путем приме-
ния активированного окисления позволяет ожидать, что использование
тализаторов или активаторов в ряде процессов химической обработки цел-
олозных материалов и их переработки в гидратцеллюлозные волокна
зволят создать условия, обеспечивающие специфическую деградацию и
вышение гомогенности целлюлозы по молекулярному весу в этих процес-
х.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Захаров, В. И. Иванов, Г. А. Крылова, Н. Г. Вьюнова, ИН, **122**, 814 (1958). [2] В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Бум. пром., **33**, № 9, 1958). [3] В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Г. А. Крылова, Н. Г. Вью, ва, ДАН, **123**, 691 (1958). [4] H. Bonness, Zellstoff und Papier, **6**, 234 (1957). . Е. Аким, В. Е. Килькки, Бум. пром., **28**, № 10, 5 (1953). [6] Е. Д. Кавер-ева, В. И. Иванов, Г. А. Крылова, Изв. АН СССР, ОХН, 120 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИЯ

Р. А. БИДЖИЕВ

О ЧЕТВЕРТИЧНОЙ ДЕПРЕССИИ В ЮГО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ПРИВЕРХОЯНСКОГО КРАЕВОГО ПРОГИБА

(*Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 II 1959*)

С 1950 г. на обширной территории Центральной Якутии экспедициями Всесоюзного аэрогеологического треста проводится площадная геологическая геоморфологическая съемка масштаба 1 : 1 000 000. В результате этих работ на рассматриваемой части Лено-Амгинского междуречья впервые была выявлена громадная область распространения песчано-глинистых и песчаных отложений, выполняющих молодую депрессию, расположенную больше своей частью в зоне Нижнеалданской предгорной впадины (1).

Толща песчано-глинистых отложений, вскрытых скважинами колонкового бурения и различными горными выработками, представляет собой чрезвычайно сложно построенный комплекс образований аллювиального озерного генезиса нижне-среднечетвертичного возраста.

Характерной особенностью этих отложений является присутствие значительного количества, а иногда и преобладание в них лессовидных карбонатных суглинков, как правило с неясно выраженными текстурными признаками. В ряде пунктов с различных глубин из скважин (№№ 19, 5, 3* извлечена угнетенная тонкостворчатая озерная фауна Pisidium, Valvata, Gyraulus и др. (определения Г. Ф. Лунгерсгаузена). В скважине № 19 на глубине 45—50 и 60—66 м пройдены два горизонта черного глинистого гравия, сцементированного темно-серым до черного гумусированным некарбонатным суглинком; в скважине № 11 в интервале 29—50 м пройдена 21-метровая линза льда и т. д.

В приленской полосе аллювиально-озерные образования перекрыты аллювиальными грубозернистыми косослоистыми песками и супесями видимо средне-верхнечетвертичного возраста, слагающими более низкую так называемую бестяхскую, террасу. Среди песка нередко встречаются пласты и линзы ископаемого льда мощностью от 1 м и более, суглинка, песчаной глины и др.

Описываемый комплекс четвертичных образований ложится с размывом на различные горизонты третичных отложений, мела, юры и кембрия. В основании нередко присутствует базальный галечник.

Область распространения аллювиально-озерных песчано-глинистых и аллювиальных песчаных накоплений отличается своеобразным рельефом. На первых широко развит аласный рельеф ** с абсолютными отметками высот в среднем от 220—240 м и меньше (на севере) до 270—280 м и больше (на юге); область «бестяхской» террасы значительно ниже (в среднем от 130—150 м) и обладает более выравненным рельефом. Тщательное дешифрирование аэрофотоматериалов позволило четко отбить границы этих образований за исключением, быть может, лишь самого юго-западного лено-ботомского участка.

* Номера скважин показаны на рис. 1.

** Аласы — котловины в областях развития вечной мерзлоты, покрытые луговой растительностью, часто с мелкими озерами. Аласы образуются вследствие просадок при вытаивании погребенного льда.

Следует отметить, что песчано-глинистые аллювиально-озерные образо-ания развиты также и по правобережью р. Алдана, достигая 40—50 м мощ-ости (рис. 3), но проведение границ их распространения (особенно север-ой) вызывает значительные трудности.

Рассматриваемый четвертичный комплекс отложений совершенно от-тствует на левобережье р. Лены.

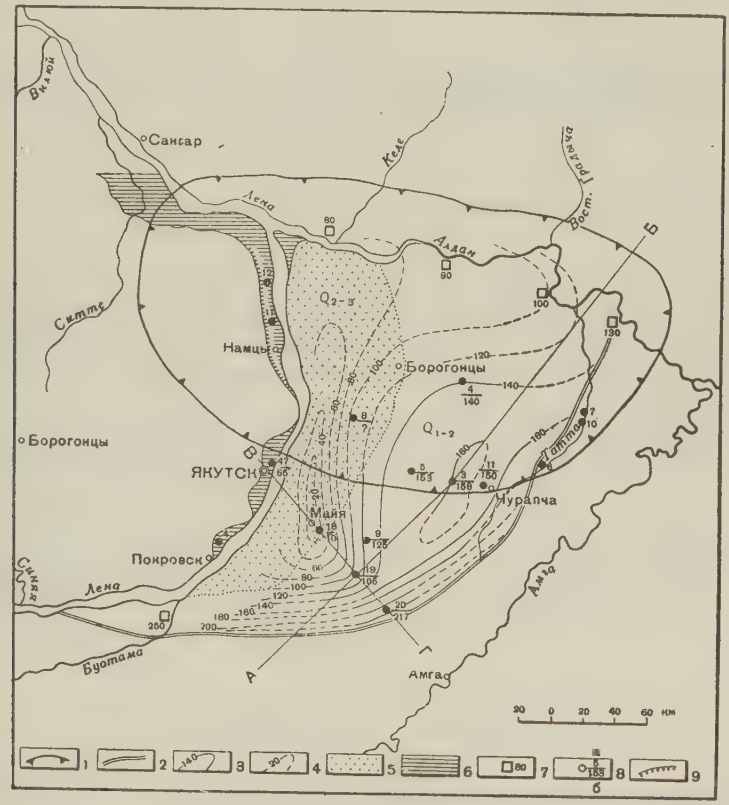


Рис. 1. Схема строения четвертичной депрессии. *1* — граница Нижнеалданской предгорной впадины, *2* — граница комплекса четвертичных отложений на междуречье Лены, Алдана и Амги, *3* — изогипсы подошвы четвертичных отложений, проведенные через 20 м, *4* — предполагаемые изогипсы подошвы четвертичных отложений, проведенные через 20 м, *5* — площадь распространения песчаных аллювиальных отложений «бестях-ской» террасы р. Лены, *6* — площадь распространения аллювия низких террас р. Лены, *7* — точки наблюдения на рр. Алдане и Лене и абсолютные отметки подошвы четвертичных отложений. *8а* — номер скважины, *8б* — абсолютная отметка подошвы четвертичных отложений, *9* — прямолинейный участок левого берега р. Лены, отражающий предполагаемый глубинный раз-лом (возможно, со взбросом)

С помощью колонкового бурения удалось выяснить общий характер псометрии подошвы рассматриваемой четвертичной толщи (рис. 1). Как дно из схемы и разрезов (рис. 1—3), строение дочетвертичной погребенной верхности достаточно сложно.

Наиболее низкое гипсометрическое положение этой поверхности приуро-но примерно к участку, расположенному на середине расстояния между Якутском и пос. Амгой. Здесь фиксируется резкое погружение подошвы ого-востока (абсолютная отметка в скважине № 20 + 217 м) на северо-за-д (примерно до п. Майя; абсолютная отметка в скважине № 18 + 10 м),

а затем вновь некоторое ее повышение к р. Лене (+65 м). Интересна закономерность в изменении гипсометрического положения погребенного дочевертичного рельефа с северо-востока на юго-запад. Вначале она очень медленно повышается (примерно от +120 м на р. Алдане до +158 м в скважине № 3) вместе с повышением современного рельефа, затем же достаточно резко погружается (+125 м в скважине № 9 и +105 м в скважине № 19). На правобережье р. Алдана дочетвертичная поверхность поднимается на с

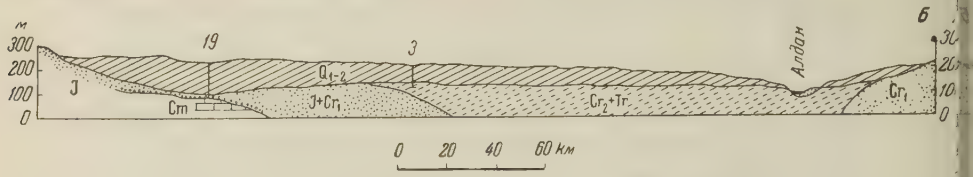


Рис. 2. Геологический разрез по линии *А—Б* (см. рис. 1)

вер, в сторону Верхоянских гор. На Лено-Ботомском водоразделе подошва аллювиально-озерных отложений расположена на высоте около +250 м. Скважина № 8, пройдя более 70 м, не вышла из аллювия песчаной террасы, что не позволило установить гипсометрическое положение подошвы четвертичных отложений.

Пробурен ряд скважин и на левобережье р. Лены (в г. Якутске и ближе него), заложенных на низких надпойменных террасах. На глубине 20-3

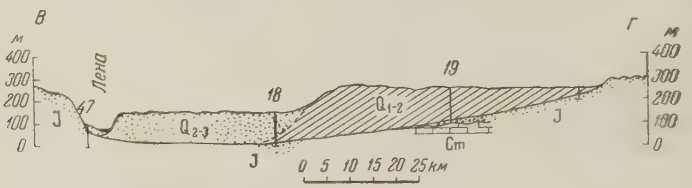


Рис. 3. Геологический разрез по линии *В — Г* (см. рис. 1)

30 м под молодым пойменным аллювием вскрыты юрские (скважины № 1 и 47) и третичные (скважины № 11 и 12) отложения.

Анализ распределения абсолютных отметок подошвы четвертичных отложений вызывает необходимость, хотя пока и предположительно, рисовать на правом берегу р. Лены, примерно между пп. Майя и Намцы, сравнительно узкое погребенное дочетвертичное понижение, напоминающее неглубокий ров с минимальными абсолютными отметками дна его порядка от +10 до —10 м. В южной части области распространения четвертичных отложений четко видно резкое погружение подошвы четвертичных отложений на север и северо-запад.

Величина мощности указанных отложений зависит во многом как от современной гипсометрии поверхности территории, так и от гипсометрии погребенного дочетвертичного рельефа. Как видно из разрезов, мощность аллювиально-озерных отложений достигает значительной величины (в скважине № 19 пройдено около 130 м, в скважине № 9 30 м, в скважине № 42 м, в скважине № 3 82 м, в скважине № 4 около 20 м и т. д.). К северу, вместе с понижением рельефа и поверхности погребенного дочетвертичного рельефа, уменьшается и мощность за счет, вероятно, разрушения их в приалданской части.

Следует отметить, что, несомненно, погребенный рельеф имеет более сложное строение. Приведенный материал рисует лишь общую закономерность в распределении гипсометрии погребенного рельефа в рассматриваемой области.

Дальнейшие детальные работы с применением бурения позволят, ве-ятно, дать более четкую картину строения погребенного дочетвертичного льефа.

Таким образом, конфигурация области развития рассматриваемого ком-екса четвертичных отложений, своеобразная гипсометрия его подошвы, льшие мощности заставляют считать, что в четвертичное время на рас-атриваемой территории междуречья Лены, Алдана и Амги происходили пускания земной поверхности с формированием молодой тектонической епрессии, унаследовавшей свое развитие с третичного времени, т. е. со ремени формирования Нижнеалданской предгорной впадины.

Четвертичная депрессия является, видимо, мигрирующим элементом бщем опускании этой территории. Как видно из рис. 1 и 2, участок на-ольшего прогиба четвертичной депрессии расположен значительно юж-е оси максимального прогибания Нижнеалданской впадины. При этом до добавить, что миграция опусканий идет по линии, перпендикулярной ерхоянской горной области, и представляет собой, тем самым, как бы по-речное опускание. Вместе с мигрированием максимумов прогиба область пусканий в то же время и локализуется, сужается.

Причиной возникновения подобного поперечного опускания, начавше-ся, видимо, еще с верхнемелового времени и продолжающегося доныне, гут явиться, по всей вероятности, поперечные локальные поднятия в об-сти Верхоянья и Приверхоянья. На локальный характер воздымания рхоянья указывают высокая сейсмичность отдельных его участков ([2]), кальный характер распределения выравненных поверхностей в Верхоян-их горах и ряд других геоморфологических признаков.

Итак, рассмотренная область Центральной Якутии в междуречье Лены, лдана и Амги представляет собой обширный мобильный участок на терри-рии Приверхоянского краевого прогиба с явно выраженной тенденцией прогибанию.

Всесоюзный аэрогеологический трест

Поступило
4 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Р. А. Биджиев, ДАН, 111, № 2 (1956). [2] Н. И. Николаев, Сов. геол., 48 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИЯ

Н. А. БОГДАНОВ

СТРАТИГРАФИЯ ВЕРХНЕГО ОРДОВИКА И НИЖНЕГО СИЛУРА ЮЖНОЙ ЧАСТИ хр. ТАС-ХАЯХТАХ (хр. ЧЕРСКОГО)

(*Представлено академиком Н. С. Шатским 10 III 1959*)

Тас-хаяхтах представляет собой северо-западную часть огромной го ной системы хр. Черского. Обрамляя с запада Зырянскую впадину, Та хаяхтах является окраинным поднятием Колымского срединного масси ([2]), основную часть которого слагают породы нижнего и среднего палеозо

Палеозойские отложения срединного массива до последнего време наиболее полно были изучены А. А. Николаевым ([1]) в Омулевских гор (юго-восточная часть хр. Черского). Им был составлен детальный страт графический разрез палеозоя этого района. К образованиям нижнесилури ского возраста А. А. Николаевым относились четыре литологически отли ные друг от друга толщи: кривунская (нижний лландовери), дарпирск (средний лландовери) и омулевская (средний и верхний лландовери) свит и отложения венлока. В последующие годы разрез ордовика и нижне силура Омулевских гор был детально изучен М. Н. Чугаевой и автор В результате этих работ было установлено, что часть отложений, относимы ранее А. А. Николаевым к лландовери, а именно — кривунская и дарпи ская свиты, относятся к среднему ордовику, а в нижней части омулевск свиты была выделена харкинджинская свита верхнелландейловского карадокского возраста. Образования ордовика и силура в пределах Тас-хая таха были изучены весьма слабо, хотя и представляют несомненный интер для изучения истории развития в палеозое всей западной части Колымско срединного массива. Автором данной статьи летом 1958 г. были получен новые данные по стратиграфии верхнеордовикских и нижнесилурийски отложений южной части хр. Тас-хаяхтах. Предварительное определени собранных в них граптолитов было сделано А. М. Обутом, которому авто выражает свою глубокую признательность.

Породы ордовика и нижнего силура в этой части хребта слагают юг западное крыло Учугейской антиклинали. Наиболее полно и хорошо он обнажаются в живописной долине р. Учугей-юрях. Здесь совершенно с гласно на мощной толще известняков и доломитизированных известняк среднего ордовика залегают глинистые сланцы и известняки харкинджи ской свиты.

Схематический разрез свиты по р. Учугей-юрях следующий (сни вверх):

1. Черные и серебристо-черные известково-глинистые и глинистые сла цы с тонкими, до 10—30 см мощностью, прослоями серых мелкозернисты известняков. В сланцах были собраны граптолиты Climacograptus bicorn (Hall), Dicellograptus sp. и Diplograptus sp. indet. . . . Мощность 30

2. Чередование серых и темно-серых, местами слабо песчанистых извес няков с прослоями темно-серых, почти черных глинистых и песчано-глин стых сланцев с граптолитами Diplograptus multidens Elles et Wood, Dicty nema sp., Dicellograptus divaricatus Hall, Dicellograptus sp., Dicranogra tus aff. celticus Elles et Wood, Dicranograptus sp. и Climacograptus a antiquus (Hall). . . . . Мощность 50

3. Серые и желтовато-серые среднеплитчатые и массивные песчанистые вестняки. В основании пачки были встречены граптолиты Dicellograptus , Dicranograptus sp., Climacograptus ex gr. bicornis (Hall) и Diplograptus indet. . . . . Мощность 100 м

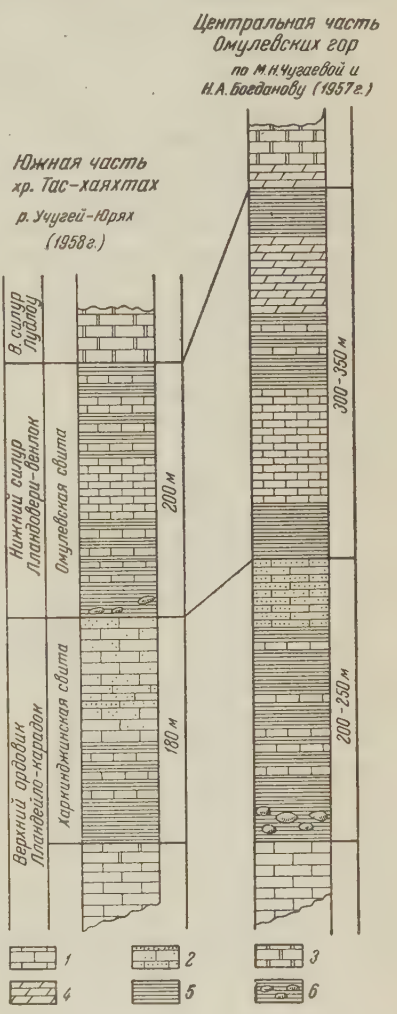
Общая мощность харкинджинской свиты достигает 180 м.

Выше по разрезу согласно на песчанистых известняках харкинджинской иты залегают отложения омулевской свиты (снизу вверх):

1. Чередование черных тонкослои- ых глинистых сланцев с прослоями мно-серых, почти черных, тонкопла- овых известняков. В сланцах встре- ются караваеобразные известковистые нкреции до 30—40 см в диаметре. ощность прослоев известняков в ниж- й части пачки достигает 25—30 см и степенно увеличивается вверх по раз- су до 50—70 см. В основании пачки в анцах были собраны граптолиты plograptus sp. indet., Monograptus sp. Pernerograptus sp. В верхней части чки встречаются Monograptus aff. lgwicki (M'Coy) и Diplograptus sp. . . . . Мощность 80 м

2. Серые и светло-серые очень отные среднепластовые известняки . . . . . Мощность 50 м

3. Чередование черных тонкослои- ых известково-глинистых сланцев темно-серых полосчатых тонкоплит- тых известняков. Мощность про- оев последних не превышает 10— см. В верхах пачки были найдены: onograptus ex gr. flemingi (Salter), rtograptus sp. и Pristiograptus sp. . . . . Мощность 70 м



с. 1. Сопоставление разрезов верхнего ордо- ка и нижнего силура юго-западной части олымского срединного массива. *1* — известняки, — песчанистые известняки, *3* — доломиты, — мергели, *5* — глинистые и известково-гли- стые сланцы, *6* — известковистые конкреции

Общая мощность омулевской свиты в разрезе по р. Учугей-юрях дости- ет 200 м.

Описанные выше отложения заключают значительное число граптоли- в, нахождение которых позволяет сделать следующие выводы о возрасте ещающих пород. В харкинджинской свите были встречены граптолиты, став которых несколько различен в нижней и средней части разреза. Для ижней его части характерны Climacograptus bicornis (Hall), Dicellograptus varicatus Holl и Diplograptus multidens Elles et Wood.

Нахождение этих видов свидетельствует о верхнелландейловском воз- сте (зона Diplograptus multidens) низов свиты. Собранные в средней ча- и разреза Dicranograptus sp., Dicellograptus sp., Diplograptus sp. indet., по нению А. М. Обута, указывают на нижнюю часть карадокского яруса

Таким образом, возраст всей харкинджинской свиты соответствует вер нему лландейло — карадоку.

Несколько иной комплекс граптолитов встречен в отложениях омуле ской свиты. В глинистых сланцах, непосредственно покрывающих харкин жинские известняки, были найдены граптолиты довольно плохой сохра ности, среди которых удалось определить Monograptus sp., Diplograptus s indet. и Pernerograptus sp., датирующие возраст этой части разреза как вер нижнего лландовери. Встреченные в средней части разреза свиты Monogra tus aff. sedgwicki (M'Coy) и Diplograptus sp. указывают, по мнени А. М. Обута, на верхний лландовери, а граптолиты Monograptus ex gr. flemingi (Salter), Cyrtograptus sp. и Pristiograptus sp., собранные в сланца верхов омулевской свиты, свидетельствуют о верхневенлокском возрасте. В целом омулевская свита может быть достаточно уверенно отн сена к лландоверийскому и венлокскому ярусам нижнего силура.

Суммируя приведенный выше разрез верхнеордовикских и нижн силурийских отложений южной части хр. Тас-хаяхтах, следует отметит что не удается установить каких-либо следов перерывов в осадконакоплен между ордовиком и силуром и в верхах венлока, на которые указыва А. А. Николаев в Омулевских горах. Как в целом, так и в деталях он х рошо сопоставляется с разрезом одновозрастных образований этого райо (см. рис. 1), литологически выдерживаясь по простиранию в юго-восточно направлении на 400—450 км.

Такая выдержанность в составе позволяет нам предполагать, что на пр тяжении верхнего ордовика и нижнего силура в пределах всей юго-запа ной части Колымского срединного массива существовали весьма сходны тектонические условия.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Николаев, Матер. по геол. и полезн. ископ. сев.-вост. СССР, Магада в. 12, 1958. [2] Ю. М. Пущаровский, Бюлл. МОИП, № 5 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИЯ

И. П. ВАРЛАМОВ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ ДЕНУДАЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНОГО СКЛОНА БАШКИРСКОГО УРАЛА

(*Представлено академиком И. П. Герасимовым 27 II 1959*)

Известно, что в проблеме изучения ярусности рельефа Уральской горной системы наиболее злободневным и дискуссионным является вопрос о возрасте денудационных поверхностей. Последние большинством исследователей ([1-4]) датируются предположительно в интервале от верхнего палеозоя или от мезозоя (возраст самой высокой поверхности) до третичного периода (возраст нижней поверхности) включительно. Следует отметить, что палеонтологического материала для обоснования возраста этих поверхностей в известной нам литературе не имеется.

В пределах южной части западного склона Башкирского Урала вполне четко выделяются три денудационные поверхности и отдельные останцы более высокого яруса рельефа. Площадь распространения их показана на рис. 1.

Первая (нижняя) денудационная поверхность характеризуется обычно грядово-холмистым рельефом, с наличием плоских и плоско-холмистых участков. Абсолютные высоты ее на Нугушско-Бельском междуречье составляют в большинстве случаев 420—460 м, а в районе правобережной части бассейна р. Сакмары 360—420 м. Над долинами р. Белой, Нугуша и Сакмары первая поверхность возвышается на 200—250 м. Эта поверхность в бассейне р. Белой сложена в основном протерозойскими и палеозойскими породами, а в пределах Сакмаро-Икского междуречья — верхнепалеозойскими и частично силурийско-нижнедевонскими.

Вторая денудационная поверхность имеет наибольшее распространение, по сравнению с другими поверхностями. В пределах Сакмаро-Икского междуречья она в основном полого-увалистая (с наличием довольно обширных плоских пространств), а в районе Нугушско-Бельского — преимущественно грядовая, либо увалисто-грядовая. Абсолютные высоты второй поверхности здесь колеблются обычно от 480 до 500 м и постепенно уменьшаются в южном и отчасти в западном направлениях. Превышение данной поверхности над нижней в большинстве случаев составляет 100—120 м.

Вторая поверхность, как и более высокие ярусы рельефа, сложена преимущественно протерозойскими и палеозойскими образованиями.

Третья денудационная поверхность, на левобережье р. Зилаира характеризуется плоско-холмистым и реже увалистым рельефом. В районе же Бельско-Икского и Нугушско-Бельского междуречий она преимущественно грядовая.

Абсолютные высоты третьей поверхности колеблются здесь в основном от 640 до 700 м. Эта поверхность возвышается над второй поверхностью в большинстве случаев на 140—160 м.

В районе Нугушско-Бельского междуречья встречаются денудационные останцы, возвышающиеся над третьей поверхностью обычно на 80—120 м. Абсолютные высоты их достигают 760—800 м, а в северо-восточном углу района — 860—900 м.

На плоских участках описанных денудационных поверхностей скважинами ручного бурения и шурфами вскрыты рыхлые образования (суглинки

и песчанистые глины) Мощность последних в пределах этих участков рез колеблется (от 0—0,5 до 10 м и более).

Вскрытые бурением и шурфами суглинки и песчанистые глины в большинстве случаев неяснослоистые, содержат в различной степе выветрелые обломки тех «коренных» пород, которые слагают рас ложенную вблизи (к пунктам значите ного развития рыхлых образований) т риторию, почти или совершенно не име щую рыхлого покрова. Содержащиеся рыхлых образованиях обломки «коренны пород в большинстве случаев либо угл ватые, либо слабо окатанные.

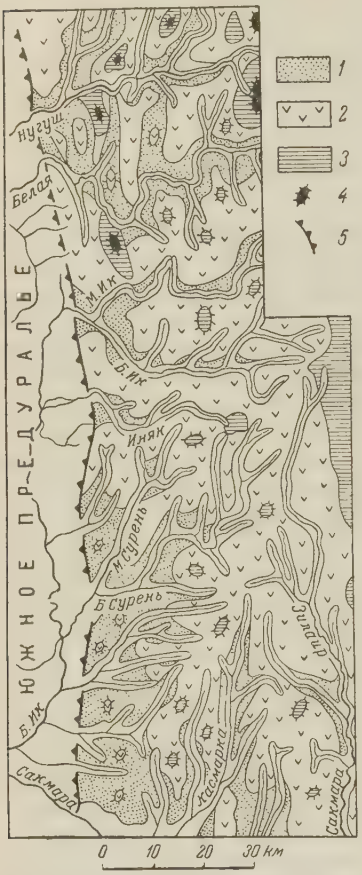


Рис. 1. Схема расположения денудационных поверхностей в южной части западного склона Башкирского Урала. *1* — первая поверхность; *2* — вторая поверхность; *3* — третья поверхность; *4* — останцы четвертой поверхности; *5* — граница между Южным Уралом и Предуральем

Имеющиеся данные говорят о том, ч указанные выше рыхлые отложения в бол шинстве случаев выполняют древние отр цательные формы рельефа и имеют, п видимому, в основном делювиальное про хождение. Образование их происходил очевидно, в этапы относительных опуск ний района, одновременно с формирован тех денудационных поверхностей, в пр делах которых они развиты. Это да основание полагать, что возраст той и иной денудационной поверхности соотве ствует возрасту рыхлых образовани выполняющих древние отрицательны формы рельефа в пределах ее распростр нения.

Из заключения Н. Н. Сиговой, пров дившей изучение пыльцы и спор из описа ных отложений, следует, что последн имеют верхнетретичный возраст (в анал зированных образцах не встречено ни о ной споры и пыльцы мезозойского обл ка). Ввиду недостаточности палинолог ческого материала, расчленить эти отл жения более дробно в возрастном отн шении не представляется возможным.

Изученные спорово-пыльцевые ко плексы характеризуются в общем след ющим составом. Из группы древесных них присутствует пыльца Pinus (0—56%) Picea (0—8%), прочие Pinaceae (0—10%) Betula (0—26%), Corylus (0—8%), Carpin (0—5%), Alnus (0—2,5%) и прочие (0—5%) Среди пыльцы травянистых растений наибольшее распространение в эти комплексах имеет пыльца Chenopodiaceae (2—24%), Compositae (0—12% Labiatae (0—6%), Urticaceae (0—12%), Gramineae (0—10%), Leguminos (0—22%), Hydrocharitaceae (0—26%), Frankeniaceae (0—6%), Ranuncul ceae (0—4%). Прочие семейства, как Viollaceae и др., встречаются реже.

Из спор в описанных комплексах обычно встречаются споры Polypodi ceae (0—17,5%), Bryales (0—34%) и Triletes (0—4%). В трех комплекса обнаружены споры Personosporites (4—24%).

В образцах рыхлых пород, развитых на третьей денудационной повер ности, пыльца группы древесных в спорово-пыльцевом комплексе занима 72%, а группы травянистых — 20%. Споровые растения в этом комплек присутствуют в небольшом количестве (8%).

Спорово-пыльцевые комплексы рыхлых пород, вскрытых на второй п

рхности, характеризуются иным процентным соотношением основных упп растений. Группа древесных в них составляет 50—56% (около поло-ны состава этой группы приходится на голосемянные, представленные м. Pinaceae), группы трав 32—38% и споровые 6—18%.

Содержание же в спорово-пыльцевых комплексах рыхлых отложений рвой (нижней) денудационной поверхности пыльцы древесных растений вно 16—24%, трав 48—68%. Наличие в этих комплексах споровых расте-й колеблется в довольно широких пределах (от 8 до 36%).

Как видно, верхнетретичные (неогеновые) рыхлые отложения, вскрытые рными выработками на разноименных поверхностях денудации рассмат-ваемого района, вполне четко отличаются друг от друга по процентному отношению содержащихся в них пыльцы и спор основных групп растений. о, по-видимому, указывает на разновозрастность рассматриваемых отло-ений и, вместе с тем, свидетельствует о разновозрастности (в рамках нео-на) денудационных поверхностей исследованной части западного склона жного Урала.

Известные данные ([5,6]) свидетельствуют о том, что с конца палеогена по шеронское время южное Предуралье и прилегающая к нему часть Южно-Урала пережили три довольно крупных этапа общих восходящих текто-ческих движений, сменявшихся этапами относительного покоя или опу-ания. Первый этап поднятия приурочен, по-видимому, ко второй поло-не олигоцена (время формирования базальной свиты третичной угленос-й серии в Предуралье). Он сменился в нижнем и среднем миоцене относи-льным опусканием, обусловившим накопление основных угленосных лщ в южном Предуралье. Второй этап восходящих движений, происхо-вший в верхнем миоцене, закончился перед началом заполнения долин к Башкирского Предуралья преимущественно алеврито-глинистыми об-зованиями нижне-среднеплиоценового (кинельского?) возраста. Наконец, етий этап поднятия района проявился, вероятно, в самом начале акча-ла, либо несколько раньше. После этого, вплоть до апшеронского века, следованная территория переживала относительное опускание.

Учитывая приведенные палинологические материалы, а также факт про-ления здесь в неогеновое время трех циклов общих восходящих движе-й, можно датировать возраст третьей поверхности нижне-среднемиоце-вым временем, второй — нижне-среднеплиоценовым и первой — акча-льским. Возраст останцов наиболее высокого яруса рельефа, возвышаю-ихся над третьей поверхностью, мы условно принимаем за верхнепалео-новый.

В результате изучения новейшей тектоники южной части западного скло-Башкирского Урала нами устанавливается, что амплитуда поднятий нной территории, происходивших в верхнеолигоценово-четвертичное емя, составляет около 600—650 м. Приведенная цифра стоит близко к мак-мальным высотным отметкам данной территории. Наряду с другими имею-мися материалами это свидетельствует о том, что рельеф района сформи-вался в основном в верхнетретично-четвертичное время. Говорить о на-чии здесь мезозойских и, тем более, палеозойских форм рельефа, по-ви-мому, нет оснований.

Горно-геологический институт
Башкирского филиала Академии наук СССР

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. В. Борисевич. Вопр. геогр. (геоморфология), сборн. 36 (1954). . В. Вахрушев, Пестроцветная кора выветривания на территории СССР, 1, атов 1949. [3] Н. И. Николаев, Сборн. Вопр. теорет. и прикладн. геол., 4, М., 1947. [4] Н. А. Преображенский, Тр. Геол. упр. Баш. АССР, 2, 1941. [5] Г. В. Вахрушев, Уч. зап. Саратовск. унив., 15, в. 2 (1940). . Л. Яхимович, Сборн. Вопр. геол. вост. окраины Русской платф. и Южн. ала, в. 1 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИ

А. К. ВЕКУА

О ФАУНЕ НИЖНЕЧЕТВЕРТИЧНЫХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ ИЗ АХАЛКАЛАКИ (ЮЖНАЯ ГРУЗИЯ)

(*Представлено академиком А. Л. Яншиным 28 II 1959*)

В начале 1958 г. Т. Лазарашвили доставил в Институт палеобиолог АН ГрузССР несколько обломков костей ископаемых млекопитающих, с бранных в окрестностях г. Ахалкалаки. Ознакомление с материалом по зало, что мы имеем дело с остатками слона, близкого к трогонтериевс слону, и оленей типа гигантского оленя. Дальнейшие поиски и раскоп проводившиеся в Ахалкалаки экспедицией Института палеобиолог АН ГрузССР, позволили собрать богатую и весьма интересную коллекци результатам исследования которой посвящено настоящее сообщение.

В районе Ахалкалаки, как и во всей юго-восточной части Грузии, зна тельное развитие имеют эффузивные долеритовые покровы, между которы залегают слои желтовато-бурых глин мощностью до 3 м.

Вопрос о возрасте эффузивных лав с давних пор привлекает внима геологов, высказывающих различные предположения: одни относят их олигоцену ([3]), другие допускают их плиоценовый возраст ([4]), большинс датирует их плейстоценом ([2,4]). В глинах, залегающих между лавовы покровами, не найдено остатков фауны и флоры, что еще больше осложня решение вопроса о возрасте долеритов.

Восточнее Ахалкалаки, у подножья г. Амиранис-Мта, на небольш участке развиты озерные отложения, состоящие в нижней части преиму ственно из вулканического пепла, а в верхней — из смеси вулканическ пепла с песчанистыми глинами, и подстилающиеся, по всей вероятно верхним долеритовым покровом. К верхней части этой толщи, видимая мо ность которой составляет ~3 м, приурочены остатки ископаемых млеко тающих. Отсутствие признаков окатанности на ископаемых костях и на чие в некоторых случаях сочлененных костей и даже полных скеле безусловно указывают на их первичное залегание.

В собранной коллекции удалось определить следующие 12 форм, спис которых приводится ниже: Marmota longipes sp. n., Crocuta s Canis tengisii sp. n., Meles cf. meles L., Mammontheus aff. trogontherii Poh Rhinoceros ex gr. etruscus Fal., Equus aff. süssenbornensis Wüst., Equ aff. hidruntinus Reg., Hippopotamus georgicus sp. n., Bos. sp., Cerv (Megaceros) sp., Carpa sp.

В приведенном списке прежде всего обращает на себя внимание прис ствие гиппопотама, зюссенборнской лошади и трогонтериевого слона.

Однако самую интересную находку, по-видимому, представляют остат гиппопотама (H. georgicus sp. n.): почти полная правая кость, дистальн конец лучевой кости и астрагал. Это — первая находка гиппопотама в ч вертичных отложениях на территории Советского Союза, а может бы и вообще в геологических образованиях, развитых на территории наш страны (имеются лишь сомнительные указания на присутствие этой фор в плиоцене Молдавии и Запорожья). Следует отметить, что гиппопота из Ахалкалаки гораздо крупнее современных, а также известных нам иско

к форм, от которых отличается также некоторыми другими признаками авным образом своеобразной специализацией ноги, выражающейся в знательном развитии третьего пальца), по-видимому, указывающими на присобленность к обитанию в менее влажной обстановке.

Трогонтериевый слон (M. aff. trogonterii) в плейстоцене Закавказья встрепервые. Эта форма, являясь членом хозарской фауны, а также, возможболее древних четвертичных комплексов Восточной Европы, по-видиу, указывает на связь четвертичной фауны Грузии с восточноевропейй.

Богаче, чем другие формы, представлены в Ахалкалаки лошади (Eq. süssenbornensis). Строение коренных зубов, очень крупные размеры и гие особенности убеждают нас в том, что ахалкалакский вид весьма блик Eq. süssenbornensis. Эта находка также является первой для территоЗакавказья и имеет важное стратиграфическое значение, определенно азывая на нижнеплейстоценовый возраст ахалкалакского фаунистического плекса.

Находки этрусского носорога (Rh. etruscus) довольно редки для территоСоветского Союза. Известны только две несомненные находки этого орога: из плиоцена Прицепиловки (Краснодарский край) и из Цинанси (Восточная Грузия), где стратиграфическое положение остатков этого вотного точно не установлено. В четвертичных отложениях этрусский орог встречается еще реже, и полагают, что здесь он был третичным ретом. Поэтому находка остатков носорога типа Rh. etruscus в Ахалкалапредставляет исключительный интерес.

Олени (Cervus) из Ахалкалаки, хотя и носят характерные черты строекостей гигантских оленей, все же явно отличаются от них большей ойностью метаподий и меньшими размерами. Наличие своеобразных едставителей гигантских оленей в ахалкалакской фауне, как нам кажет, подтверждает ранее высказанное нами предположение ([1]) о присутствии нижнечетвертичное время в Восточной Грузии какого-то особого, весьма упного представителя оленей в Орозмани.

Своеобразен в Ахалкалаки представитель рода Canis (C. tengisii sp. n.), ичающийся от известных нам видов псовых архаическими особенностязубов, весьма мелкими размерами и другими признаками скелета.

Особо следует отметить присутствие в Ахалкалаки весьма своеобразного едставителя рода Marmota (M. longipes sp. n.), характеризующегося нечным для сурков относительным удлинением задних конечностей.

В большинстве своем представители ахалкалакской нижнеплейстоценофауны (Marmota longipes, Eq. aff. süssenbornensis, Gervus Megaceros др.) являются обитателями открытых и полуоткрытых пространств. Вимо, в нижнечетвертичное время в районе Ахалкалаки и смежных с ним частях преобладали условия степей и полустепей, заросших кустарникоми и травянистыми растениями*.

Особо стоит вопрос об условиях обитания ахалкалакского гиппопотама. вестно, что гиппопотамы предпочитают преимущественно заболоченные ста и вылезают на сушу в редких случаях. Нам кажется, однако, что алкалакский вид, подобно его современному сородичу из Либерии (Choeropliberiensis), был животным относительно сухопутным, эволюционировавм в этом направлении дальше либерийского карликового гиппопотама.

Как отдельные представители ахалкалакской фауны, так и весь фаунический комплекс в целом говорят в пользу нижнеплейстоценового возста ахалкалакских озерных отложений.

Датирование озерных отложений Ахалкалаки нижним плейстоценом зволяет высказать предположение и о геологическом возрасте верхних

---

* Об этом, в частности, свидетельствует находка в костеносных слоях Ахалкалаки остат Lithospermum arvense (определение К. Чочиевой и Г. Авакова).

долеритовых лав. Этот долеритовый покров либо несколько древнее ниж
плейстоценовых озерных отложений, либо, скорее всего, одновозрас
с ним, так как происхождение нижнечетвертичного ахалкалакского озе
по-видимому, должно было быть связано с последним излиянием вулка
ческих лав, имевших место в рассматриваемом районе.

Экологический обзор ахалкалакской нижнечетвертичной фауны д
основание предполагать жаркий и относительно сухой климат в юго-вост
ной части Грузии в эпоху накопления костей.

Институт палеобиологии
Академии наук ГрузССР

Поступило
27 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. К. Векуа, Сообщ. АН ГрузССР, 20, № 1 (1958). [2] П. Д. Гамкрел
зе, Тр. Инст. геол. АН ГрузССР, монографии, № 2, 1949. [3] К. К. Паффенгол
Сборн. тр. Инст. геол. АН ГрузССР, 1951. [4] Н. И. Схиртладзе, Тр. Инст. г
АН ГрузССР, монографии, № 8, 1959.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИЯ

М. А. КАЛМЫКОВА

О БИОСТРАТИГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ МОРСКИХ ВЕРХНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ДАРВАЗА

(*Представлено академиком Д. В. Наливкиным 11 II 1959*)

Верхнепалеозойские отложения широко распространены на всей террито- Дарваза. Они тянутся в виде полосы почти меридионального простира-, имеют мощность более 500 м и перекрываются мезо-кайнозойскими от кениями почти всегда по тектоническим контактам, поэтому верхняя ть разреза пермских отложений, как правило, отсутствует.

Первое расчленение верхнего палеозоя Дарваза было сделано Я. С. Эдель- йном ([13]). По литологическим признакам им выделено пять последователь- залегающих толщ, из которых стратиграфически самой нижней были улиновые известняки, возраст которых был определен как верхнекамен- гольный.

В. И. Попов позднее ([11,12]) дает более полную схему расчленения верхнего еозоя Дарваза (см. табл. 1), а вслед за ним Г. А. Дуткевич и М. А. Кал- кова ([4,5]) на основании послойного изучения отложений верхнего палео- Дарваза и предварительного определения фузулинид. Была предложена ма стратиграфии, в основе которой были литолого-стратиграфические ницы, выделенные ранее В. И. Поповым, но впервые микрофаунистиче- охарактеризованные, что дало возможность более достоверно их стра- ицировать. Кроме того, для всех свит, носивших литологические назва-, предложены были названия географические (см. табл. 1).

В 1954 г. Н. Г. Власов ([3]) выделил чапсайскую свиту P_2 в которую вхо- часть шакарсевской свиты, кафтормольская серия и «верфенские» из- тняки, нижнетриасовый возраст которых не был подтвержден.

В 1937 г. Г. А. Дуткевич ([6]) сделал первое биостратиграфическое расчле- ие морских пермских отложений Памира и Дарваза и сопоставил их с не- орыми районами Тетиса. Было выделено шесть микрофаунистических для Памира и четыре зоны для Дарваза. Из них три нижних зоны отно- ись к нижней перми, а самая верхняя (зона с Polydiexodina) к верхней ми.

Позднее А. Д. Миклухо-Маклай ([7,8]) предложил схему биостратигрофи- кого деления морских отложений верхнего палеозоя Средней Азии. дне- и верхнекаменноугольные и пермские отложения Средней Азии лленялись на десять фораминиферовых зон, из которых пять относились ерми. Присутствие, достоверное или предполагаемое, этих зон, называе- автором горизонтами, указывалось и для Дарваза.

В результате послойного изучения фузулинид верхнего палеозоя Дар- а из разрезов, расположенных на расстоянии 20—30 км друг от друга, рр. Пяндж, Зыгар, Оби-Равноу, Возгина, Гундара, Чарымдара и Хингоу и выделено восемь фузулинидовых зон. Последние по своему объему тветствуют ярусам или части ярусов верхнего палеозоя Средней Азии, дложенных А. Д. Миклухо-Маклай ([9–11]), и горизонтам стратифичес- й схемы Ф. Р. Бенш, М. Н. Соловьевой и О. И. Сергуньковой ([1, 2]).

I. Зона Fusulinella и Fusulina (C_2^{2-2}). Сюда относится естняковая пачка, трансгрессивно, обычно с угловым несогласием, на-

легающая на среднепалеозойские отложения (от нижнего карбона до силу включительно), которая содержит комплекс фузулинид, свойственных ве немосковскому подъярусу северных частей Средней Азии ([2],[7],[8],[9]), а так подольскому и мячковскому горизонтам Русской платформы.

Для нее характерен комплекс фузулинид: Parastaffella bradyi (Moell P. aff. timanica Rauser, P. moelleri (Ozawa), P. variabilis Rauser, P. ex. dagmarae (Dutkevitch), Ozawainella angulata (Colani), Pseudostaffella c fusa (Lee et Chen), Ps. sphaeroidea (Ehrenberg emend Moeller), Ps. Ozaw (Lee et Chen), Ps. pseudosphaeroidea (Dutkevitch), Schubertella magna Lee Chen, Fusiella typica Lee et Chen var. extensa Rauser, Profusulinella lib

Таблица

В. И. Попов ([11],[12])	Г. А. Дуткевич, М. А. Калмыкова ([4], [5])
Верхняя серая туфосланцевая толща	Шакарсевская серия P_2
Гипсоносная толща	Равноусская серия Шакарсевская толща P_{1-2} Йоллихарская толща P_1
Фиолетовая толща	
Нижняя туфосланцевая толща	Дарвазская серия Гундаринская толща P_1^c
Сафетдаронские известняки (фузулиновые известняки А. С. Эдельштейна) P_1	Сафетдаронская толща P_1^b
Аспидная толща	Чарымдаринская толща P_1^a
Толща базальных известняков C_3	Шагонская серия Псевдошвагериновый горизонт C_3^2 Коралловый горизонт с Parafusulina C^2_3 Тритицитовый горизонт C_3^1 . . . размыв Среднекарбоновая известняковая толща Fusulina cf. kannoi. . . . несогласие

vitchi (Dutkevitch), Pr. praecursor (Deprat), Pr. rhomboides (Lee et Che Pr. parva (Lee et Chen), Fusulinella problematica Thompson, F. bocki M ler, F. pseudobocki Lee et Chen, F. aff. pulchra Rauser et Belajaev, Fusul pseudoelegans Chernova, Fusulina ex gr. triangulina Thompson, Fusul teilhardi Lee и др.

II. Зона Triticites и Pseudofusulina (C_3^{1-2}). В зону выделена известняковая пачка, характеризующаяся первым появ нием фузулинид с кериотечной стенкой.

По правобережью р. Хингоу, у подножья г. Пир-ях, среди туфоген песчано-сланцевой толщи обнаружены известняки с Triticites parvi (Schellwien), T.incisus (Schellwien), Rugosofusulina prisca (Ehrenberg eme Moeller). Южнее, по рр. Чарымдара и Возгина к этой зоне относится одно разная толща (до 155 м мощностью) известняков, содержащая остатки к ноидей и редких Triticites и Pseudofusulina(?). Они залегают согласно на

стняках верхнемосковского подъяруса среднего карбона и перекрывают-
сланцами и туфопесчаниками чарымдаринской свиты.

По р. Пяндж у Шагона к этой зоне относятся известняки мощности до
м, залегающие согласно на известняках верхнемосковского подъяруса и
рекрытых базальной пачкой нижнепермских швагериновых известняков.
них найдены Schubertella ex. gr. giraudi (Deprat), Fusiella granum-ory-
Dutkevitch, Ozawainella angulata (Colani), Fusulina teilhardi Lee, Tri-
ites ex gr. grosdilova M. Maclay.

III. Зона Schwagerina и примитивных Parafu-
lina (P_1^1). Эта зона знаменуется массовым появлением первых пара-
зулин: Parafusulina pseudojaponica Dutkevitch и Parafusulina ferganica
Maclay. Для нее характерны следующие фузулиниды: Fusulinella girau-
(Deprat), Quasifusulina longissima (Moeller) var. n., Q. cayeuxi (Deprat),
karawanensis M. Maclay, Triticites contractus (Schellwien et Dyhrenfurth),
eudofusulina acuta (Lee), P. globosa (Schellwien et Dyhrenfurth), Schwage-
a moelleri Rauser, Sch. moelleri Rauser var. asiatica M. Maclay*, Sch.
amovi Scherbovich, Sch. schagonensis Kalmykova sp. n., Paraschwage-
a gigantea (White), Parafusulina pseudojaponica Dutkevitch (много),
pseudojaponica Dutkevitch var. ferganica M. Maclay, P. ferganica
Maclay (много).

По р. Пяндж к этой зоне относятся сафетдаронская, чарымдаринская
щи с подстилающей их пачкой известняков. В центральном и северном
рвазе (по р. Гундара и Чарымдара) фаунистически охарактеризованных
ожений этой зоны пока неизвестно. Ей, вероятно, соответствует нижняя
сть чарымдаринской свиты, ниже пачек, в которых были найдены аммо-
ты артинского облика. По р. Лянгар, правому притоку р. Хингоу, к этой
е относится песчано-сланцевая туфогенная толща (чарымдаринская сви-
с прослоями известняков с Paraschwagerina pseudomira var. margelanica
Maclay.

IV. Зона Parafusulina, Pseudoschwagerina, Pseu-
fusulina kraffti, Pseudofusulina vulgaris (P_1^{2a})
рактеризуется следующим комплексом фузулинид: Nankinella sp., Tri-
tes contractus (Schellwien et Dyhrenfurth) var. longa Kalmykova var. n.,
ordinatus Chen, T. ordinatus Chen var. daroni M. Maclay, T. pseudo-
plex Chen., T. popovi Kalmykova sp. n., T. ellipsoidalis Chen, Pseudo-
ulina exigua (Schellwien et Dyhrenfurth), P. kraffti (Schellwien et Dyh-
furth) (много), P. gundarensis Kalmykova sp. nov., P. vulgaris (Schellwien
Dyhrenfurth) (много), P. globosa (Schellwien et Dyhrenfurth), P. fouroni
mpson, P. neolata Thompson, P. tschernyschewi (Schellwien et Dyhren-
th), P. diversiformis Dunbar et Skinner, P. tschernyschewi (Schellwien et
hrenfurth) var. fusiformis Chen. P. edelschteini Kalmykova sp. n.,
bactriana Dutkevitch, P. globulariformis (Dutkevitch), P. ambigua (Dep-
), P. kireevi Scherbovich, Rugosofusulina vulgariformis Kalmykova sp.
R. vulgariformis var. brevis Kalmykova sp. et var. n., Pseudoschwa-
ina tumida Licherev, Pseudoschwagerina tumidiformis M. Maclay, Para-
ulina japonica (Gumbel) (много).

Зона эта включает на юге р. Пяндж гундарискую свиту и самую верх-
ю незначительную часть сафетдаронской свиты, в центральном Дарвазе
озгина) — верхнюю часть чарымдаринской и две трети сафетдаронской
ты. По р. Хингоу к этой зоне принадлежат известняки сафетдаронской
ты. Приурочены к ней также находки аммонитов артинского возраста:
р. Пянджу, у устья р. Обинису (сборы Борнемана),— Propinoceras bor-
nani Toum, Medlicottia aff. artiensis var. timorensis Han.; по р. Возги-
— Medlicottia sp., Gastrioceras sp. (сборы Калмыковой, 1935), Propino-
as cf. bornemani Toum et Born, Metalegoceras? sp. Papanoceras? sp. (сборы
фарского, 1957 г. ([2])).

* Эта форма названа Г. А. Дуткевичем ([6]) Pseudoschwagerina moelleri var. darvasica.

V. Зона с Misellina, Brevaxina, Parafusulin
(P_1^{2b}) выделяется по появлению первых бреваксин и характеризуется с
дующим комплексом фузулинид: Nankinella orbicularia Lee, Schubertel
giraudi (Deprat) (много), Triticites contractus (Schellwien et Dyhrenfurt
T. ordinatus Chen, Pseudofusulina fouroni Thompson, P. neolata Thomps
P. gundarensis Kalmykova sp. n. (много), P. exigua (Schellwien et Dyhr
furth), P. kraffti (Schellwien et Dyhrenfurth) (редко), P. vulgaris (Schellw
et Dyhrenfurth) (редко), Brevaxina dyhrenfurthi (Dutkevitch) Misellina t
mieri (Deprat), M. parvicostata (Deprat).

В разрезе по р. Пяндж эта микрофаунистическая зона отсутствует. Зде
гундаринская свита с аммонитами непосредственно перекрывается иол.
харской, континентальной, красно-цветной свитой верхнего палеозоя.

В центральном Дарвазе (р. Возгина) она включает гундаринскую и
фетдаронские свиты, а на севере (рр. Гундара и Чарымдара) и верхни
часть чарымдаринской свиты.

VI. Зона с Misellina claudiae (P_2^{2c}) объемлет рифогенн
известняки, которые обнаружены только в верховьях р. Возгина. Для к
характерен весьма специфичный комплекс, состоящий почти исключите
но из мизелин и бреваксин. Здесь встречены Pseudofusulina vosgener
Kalmykova sp. n., Brevaxina dyhrenfurthi (Dutkevitch), Misellina cl
diae (Deprat), M. termieri (Deprat), M. parvicostata (Deprat), M. vosgener
Kalmykova sp. n.

VII. Зона Polydiexodina (P_2^I) может быть установлена то
ко по аналогии с Афганистаном, где известны пермские отложения с пол
диексодинами, так как в Дарвазе эти фузулиниды были обнаружены толь
в одном месте, в верховьях р. Оби-Равноу, в огромных известняковых гл
бах и гальках неогенового конгломерата, непосредственно на границе р
пространения верхнепалеозойских толщ. Здесь были найдены Parafusuli
ex gr. granum-avenae (Schubert), Misellina sp., Polydiexodina darvasica D
kevitch.

VIII. Зона Reichelina (P_2^2) включает рифогенные извести
ки чапсайской свиты, известные пока только по р. Оби-Равноу, и харак
ризуется обилием мелких фораминифер — Lagenidae (Geinitzina spandl
(Tscher.) var uralica Lipina, Pachyploia sp. sp.), Miliolidae и редких R
chelina sp.

Фузулинидовые зоны III — V объемлют гундаринскую, сафетдаронск
и чарымдаринскую свиты, имея скользящие границы. Последнее подтвер
дает высказанное ранее ([4],[5]), предположение, что гундаринская, сафет
ронская и чарымдаринская свиты являются разновозрастными по прос
ранию, представляя одновременно на отдельных участках Дарваза одно
растные фациальные аналоги.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
19 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ф. Р. Бенш, Тез. докл. по унификации стратиграфических схем Средней Аз
М., 1958. [2] Ф. Р. Бенш, О. И. Сергунькова, М. Н. Соловьев, Тез. до
по унификации стратиграфических схем Средней Азии, М., 1958. [3] Н. Г. Власов, Т
докл. по унификации стратиграфических схем Средней Азии, М., 1958, стр. 9
[4] Г. А. Дуткевич, М. А. Калмыкова, Талж.-Пам. эксп. 1935, Изд. АН ССС
1937. [5] Г. А. Дуткевич, Пробл. сов. геол., 7, 603 (1937). [6] Г. А. Дуткеви
Тез. докл. Междунар. 17 геологич. конгресса, М.— Л.,1937. [7] А. Д. Миклух
Маклай, Верхне-палеозойские фузулиниды Средней Азии, Л., 1949. [8] А. Д. Ми
лухо-Маклай, Уч. зап. Ленинградск. гос. унив., № 189, 6 (1955). [9] А. Д. Ми
лухо-Маклай, Вестн. Ленинградск. унив., N. 18 (1956). [10] А. Д. Миклух
Маклай, ДАН, 120, № 1 (1958). [11] В. И. Попов, Тр. Талж.-Пам. эксп. 19
М., 1933. [12] В. И. Попов, Сборн. Талж.-Пам. эксп., 1932. [13] Я. С. Эдел
штейн, Матер. по геол. России, 23, 323 (1906).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИЯ

С. В. МЛАДШИХ

ОРДОВИК ЧУСОВСКОГО УРАЛА

(*Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 II 1959*)

Как известно, фаунистически охарактеризованные отложения ордовика Чусовском Урале установлены давно (в верховьях рр. Усьвы, Койвы и). Вследствие слабой изученности этого района вопрос о составе, структуре характере границ их (а в связи с этим и вопрос о возрасте и структуре угих древних толщ данной территории) до последнего времени оставался ешенным и понимался различными исследователями по-разному.

В 1954—1955 гг. в бассейнах верхнего течения рр. Усьвы, Койвы и Виль- (правые притоки р. Чусовой) бывшей Петровской экспедицией проводись геологическая съемка масштаба 1 : 50 000, в результате которой был крыт полный разрез ордовика, а также выявлены соотношения его с под- лающими и перекрывающими (лландоверийскими) толщами.

По данным этой съемки, комплекс ордовикских отложений представлен изу вверх):

1. Серые мелкогалечные кварцевые конгломераты . . . . . Мощность 0,1—0,15 м
2. Более (по сравнению с первым слоем) крупногалечные, в основном арцевые конгломераты серой или светло-серой окраски . . . . . Мощность 0,5—0,7 м
3. Серые (с различными оттенками) кварцевые конгломераты, граве- ты и кварцито-песчаники . . . . . Мощность 10 — 20 м
4. Серые, реже темно-серые, местами слабоизвестковистые кварцито- счаники с маломощными (5 — 15 см) прослойками песчанистых слан- в . . . . . Мощность 20—80 м
5. Филлитовидные песчано-глинистые сланцы непостоянной окраски елтовато-серая, зеленовато-серая, темно-серая) . . Мощность 3—7 м
6. Черные известняково-глинистые сланцы, песчанистые известняки естами в них наблюдаются гравий и хорошо окатанные кварцевые галь-) и глинистые сланцы . . . . . Мощность 15—20 м
7. Темно-серые песчано-глинистые известняки . . Мощность 10—15 м
8. Черные мергелеподобные сланцы . . . . . Мощность 5—10 м
9. Филлитизированные глинистые сланцы с прослоями известковистых анцев . . . . . Мощность 40—50 м
10. Черные песчано-глинистые известняки . . . Мощность 30—40 м
11. Черные слабоуглистые сланцы и известняки . . Мощность 40—45 м
12. Темно-серые песчано-глинистые известняки и подчиненные им тем- серые филлитизированные глинистые сланцы . . Мощность 100—120 м
13. Черные песчано-глинистые известняки . . . . . Мощность 40 м
14. Черные известняки с пластами слабодоломитизированных и кремни- ых (в верхах пачки) известняков . . . . . Мощность 90—130 м
15. Темно-серые, серые и светло-серые, местами песчанистые, доломи- зированные известняки и доломиты с двумя-тремя пластами (видимо нзовидными) серых песчаников . . . . . Мощность 50—80 м
16. Серые и светло-серые доломиты . . . . . Мощность 26—30 м

Пачкой доломитов и заканчивается разрез ордовика. Непосредственно этой пачке стратиграфически согласно залегают доломиты лландовери Pentamerus oblongus.

Как видно из приведенного разреза, комплекс ордовикских отложений статочно отчетливо подразделяется на две свиты — терригенную (пачки -5) и существенно карбонатную (пачки 6 —16), причем последняя, в свою

очередь, может быть подразделена на терригенно-карбонатную (пач 6—12) и карбонатную (пачки 13—16) подсвиты.

Что касается возраста выделяемых нами стратиграфических единиц, этот вопрос освещен во многих печатных ([1–3] и др.) и особенно в рукописн

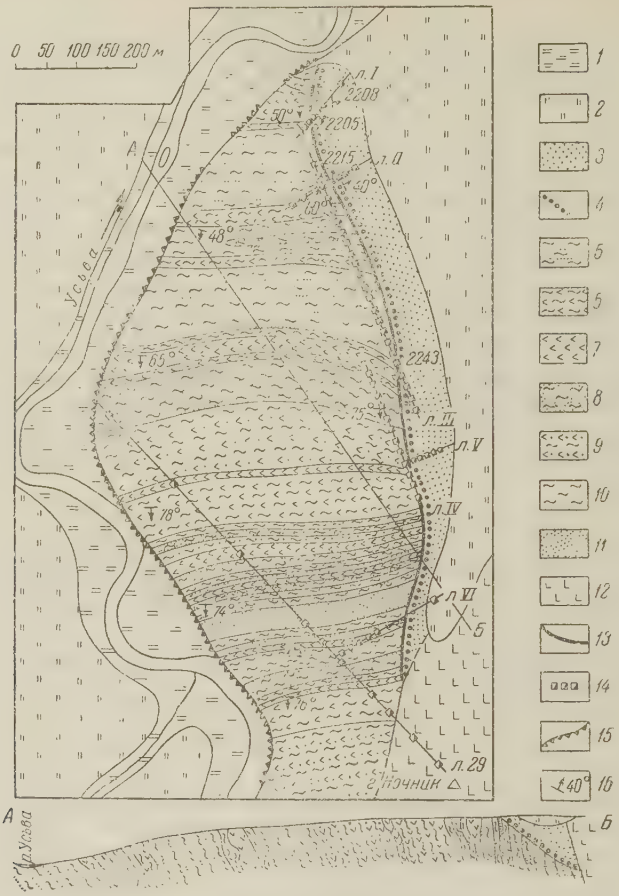


Рис. 1. Геологическая карта участка г. Ночник. *1* и *2* — четвертичные отложения: *1* — аллювий поймы, *2* — делювиальные образования; *3* и *4* — нижний ордовик: *3* — кварцитопесчаники, *4* — кварцевые конгломераты; *5—10* — доордовикские образования; *5* — полосчатые хлорито-альбито-слюдяные сланцы, *6* — зеленоватые рассланцованные кварцитопесчаники, *7* — основные эффузивы, *8* — серые кварцитопесчаники, *9* — зеленоватые среднезернистые кварцитопесчаники, *10* — черные слюдисто-кварцевые сланцы; *11* — серые массивные тонкозернистые кварцитопесчаники; *12* — габбро; *13* — нижняя граница ордовика; *14* — шурфы; *15* — естественное обнажение; *16* — элементы залегания

работах уральских геологов. Здесь отметим лишь, что в свите терригенн отложений в пределах изученной нами территории органические остатки обнаружены и возраст ее устанавливается по аналогии с Вишерским Урало где она на основании фауны относится К. А. Львовым и П. М. Есипов к нижнему ордовику, причем не исключена возможность, что верхи ее отн сятся уже к O_2. Терригенно-карбонатная и карбонатная подсвита на осн вании обильных палеонтологических данных датируются соответствен средним и верхним ордовиком.

Нижняя граница ордовика наблюдалась нами во многих пунктах, и вез

арактер ее, а также литологический состав и облик пород нижних слоев рдовика оставались неизменными. В качестве примера приведем два пункта.

1. На правом склоне долины р. Б. Язя, в 4 км от его устья, было расчищено небольшое обнажение, в котором пачка чередующихся серых кварцевых онгломератов и кварцито-песчаников резко несогласно налегает на темно-серые кварцито-песчаники альбито-хлорито-людисто-кварцевого состава; падение конгломератов ЮВ 104°, гол падения 66°; падение темно-ерых кварцито-песчаников СЗ 30°, угол падения 70°. Граница ежду конгломератами и темно-ерыми кварцито-песчаниками ельма четкая и представляет обой неровную (мелкобугри-тую) поверхность, ориентиро-анную согласно со слоистостью ачки конгломератов и кварци-о-песчаников. Эта поверхность принимается нами за нижнюю границу ордовика.

Следует упомянуть, что со ороны пачки конгломератов и варцитов-песчаников данного бнажения, в 150—200 м юго-осточнее его, в скальных выхо-ах, обнажаются карбонатные по-оды с фауной среднего ордовика.

2. На участке г. Ночник лиз пос. Ср. Усьва) в берего-ых обнажениях р. Усьвы на ротяжении 1 км непрерывно об-ажаются различные доордовик-кие породы широтного или низкого к нему простирания. 200—400 м восточнее берего-ых обнажений (рис. 1) на упо-янутые выше породы резко есогласно налегает пачка кон-гломератов и кварцито-песчани-ов, во всех отношениях анало-ичных таковым предыдущего бнажения (падение пачки СВ 3—48°, угол падения 32—43°). 40—50 м к востоку от пачки онгломератов и кварцито-песчаников наблюдается карстоподобный рельеф, казывающий на развитие карбонатных пород.

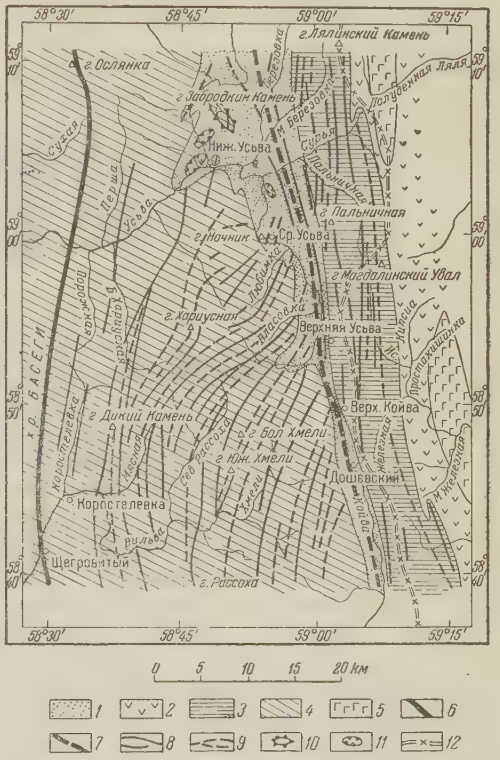


Рис. 2. Схема складчатой структуры северной части Чусовского Урала. *1* — комплекс фаунистически охарактеризованных ордовикско-силурийских отложений; *2* — осадочно вулканогенные образования предположительно ордовикско-силурийского возраста; *3* — восточная зона доордовикских толщ; *4* — западная зона доордовикских толщ; *5* — интрузии платиноносной габбро-перидотитовой формации; *6* — осевая плоскость Басего-Кваркушского антиклинория; *7* — осевая плоскость Висимо-Улсовского синклинория; *8* — осевые плоскости антиклиналей различных порядков; *9* — осевые плоскости синклиналей различных порядков; *10* — брахиантиклинали; *11* — брахисинклинали; *12* — главный уральский водораздел

Для уяснения характера соотношения ордовика с подстилающими толщами на обширной площади приведем схему (рис. 2) складчатой структуры всей закартированной нами территории. На этой схеме хорошо видно, что складчатая структура ордовика не является унаследованной, а имеет свой собственный план, резко отличающийся от такового доордовикских толщ. То же касается выступающего на схеме структурного несоответствия между восточной и западной зонами доордовикских толщ, то мы склонны объяснить его существованием крупнейшего на западном склоне Урала доордовикского разлома.

Верхняя граница ордовика вскрыта шурфами во многих пунктах, н наиболее ясное представление о ней дает крупное скальное обнажение, ра положенное на правобережье р. Усьвы, в 1,5 км южнее ручья Сурьи. В да ном обнажении (рис. 3) вскрывается следующий разрез (снизу вверх):

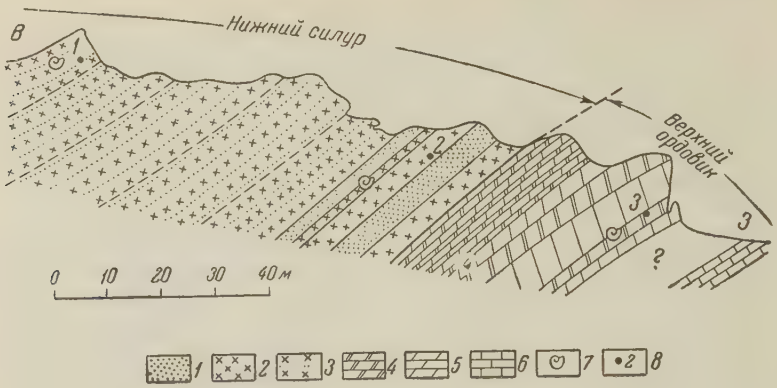


Рис. 3. Контакт ордовика с силуром (в 1,3 км к югу от устья р. Сурьи). *1 — 3* — лландовери: *1* — крупнокристаллические плотные доломиты, *2* — крупнокристаллические брекчиевидные доломиты, *3* — чередование плотных и брекчиевидных доломитов; *4—6* — карадок: *4* — светло-серые мелкокристаллические доломиты, *5* — серые кристаллические доломиты, *6* — черные доломитизированные известняки; *7* — пласты пород с обильной фауной плохой сохранности; *8* — точки замеров элементов залегания: *1* — азимут падения СВ 70°, угол падения 25°, *2* — азимут падения СВ 70°, угол падения 40°, *3* — азимут падения СВ 78°, угол падения 30°

1. Черные доломитизированные известняки. В подобных известняка залегающих в 25—40 м стратиграфически ниже, А. А. Кухаренко найден верхнеордовикская фауна.

2. Задернованный интервал, соответствующий 6—8 м пачке черных и вестняков с пластами серых доломитов.

3. Серые (7 пластов) и светло-серые (6 пластов) доломиты; мощность па ки 26 м.

4. Серые брекчиевидные и более плотные темно-серые доломиты. Обна женная мощность их не менее 70 м. В 14 м стратиграфически выше подошв данной пачки нами обнаружены многочисленные ядра брахиопод пентамеро ного облика. В этом же обнажении А. П. Олли обнаружил (1940 г.) Penta merus oblongus (определение Д. В. Наливкина), что позволяет относить эт породы к лландовери. Следует отметить, что такая же форма и в таких же до ломитах (определение Е. И. Мягковой и А. Н. Ходалевича) в изобилии най дена А. И. Шестаковой к 17 км южнее рассматриваемого обнажения.

Из приведенного разреза видно, что все породы, включая и черные дол митизированные известняки береговых обнажений р. Усьвы с фауной вер него ордовика, слагают внутренне единую карбонатную толщу, в которо отсутствует не только угловое несогласие, но и хотя бы сколько-нибуд значительный размыв. Таким образом, граница между ордовиком и силу ром стратиграфически согласна и проходит в пределах охарактеризова ного разреза. По нашему мнению, ее целесообразно (особенно с точки зр ния картирования) проводить по подошве брекчиевидных доломитов (рис. 3

Пашийская экспедиция
Уральского геологического управления

Поступило
11 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Иванов, Е. И. Мягкова, Тр. Горно-геол. ин-та. Уральского фил АН СССР, в. 17, № 1, 1950. [2] А. Н. Иванов, Е. И. Мягкова, Тр. Горно-геол ин-та Уральск. фил. АН СССР, в. 18, 1950. [3] А. А. Кухаренко, Алмазы Урал 1955.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИЯ

В. П. СОЛОНЕНКО

О СЕЙСМИЧЕСКОМ РАЙОНИРОВАНИИ ТЕРРИТОРИИ МОНГОЛЬСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

(*Представлено академиком Н. С. Шатским 8 III 1959*)

До настоящего времени не существует карты сейсмического районирования территории МНР. Вместе с тем, в связи с широко развернувшимся в стране капитальным строительством возникла необходимость хотя бы в приблизительной оценке сейсмической опасности отдельных районов республики. Материалы, собранные нами при посещении Монголии в декабре 1957 г.— январе 1958 г. и июне — июле 1958 г. для изучения последствий катастрофического Гоби-Алтайского землетрясения, а также имеющиеся в литературе сведения по сейсмичности, геологическому строению и тектонике страны, как нам кажется, позволяют составить предварительную схему сейсмического районирования территории МНР *. Задача эта облегчается тем, что в последнее время значительно продвинулось вперед изучение байкальской сейсмической зоны, уточнена карта сейсмического районирования Восточной Сибири ([5, 7, 8, 10]), составлена карта сейсмического районирования Китайской Народной Республики ([16])** и определены эпицентры и интенсивность ряда крупных землетрясений, имевших место в XX в. на территории МНР или в ближайших приграничных районах ([1, 4, 13–15]). По различным источникам (далеко неравноценным, иногда без указания точной даты или с указанием даты по старомонгольскому исчислению) нам удалось нанести на карту эпицентры 107 землетрясений, из которых 4 класса a (11—12 баллов), 3 класса b (10 баллов), 10 класса c (8—9 баллов), 25 класса d (6—7 баллов) и 46 класса e (<6 баллов).

Распределение эпицентров землетрясений на территории МНР вполне согласуется с общим характером ее неотектонических структур, среди которых могут быть выделены: I. Монголо-Алтайская неотектоническая зона (хр. Монгольский Алтай, Гобийский Алтай, Тургунь, Хархира, Ханухэй, Алтан-Хухэй) и сочетающиеся с ними впадины. Линейно вытянутые сводово-глыбовые предельно интенсивно поднимающиеся структуры, состоящие из тектонических клиньев, воздымающихся с различной скоростью; деформации изгиба имеют второстепенное значение. II. Центрально-Монгольская неотектоническая зона (хр. Хангай). Широкие своды, воздымающиеся с наивысшей интенсивностью, осложненные разломами — сейсмовулканическими линиями. III. Прикосогольская неотектоническая зона. Сводовое поднятие байкальского типа, осложненное синклинал-грабенами с высокой и средней интенсивностью подъема и опускания. IV. Северо-Монгольская неотектоническая зона в сфере влияния Северо-Монгольского разлома. Междусводовая унаследованная структура древнего, верхнепротерозойского или нижнепалеозойского, заложения ([3]), в кайнозое — со сложными дифференцированными вертикальными движениями умеренной ин-

* Предлагаемая схема не должна рассматриваться как официальная схема районирования. Кроме общих факторов, в ней, по возможности, учтены особенности землетрясений Монголо-Байкальской сейсмической зоны и инженерной геологии МНР.

** Карта составлена Геофизическим институтом Академии наук КНР под руководством проф. Ли Шен-пана и проф. Г. П. Горшкова.

тенсивности и тангенциальными движениями предельной интенсивности. V. Хэнтэй-Чикойский свод. Слабодифференцированные сводовые поднятия с умеренной интенсивностью движений. VI. Площадные слабодифференцированные поднятия с малой интенсивностью движений — Восточная и Юго-Восточная Монголия. VII. Вулканогенная область Дариганга. Вулканическая «мертвая» (?) неотектоническая структура.

Весьма примечательно, что через неотектонические структуры, выраженные геоморфологически и в общем совпадающие с геологическими структурами в широком понимании, дугообразно изгибающимися приблизительно параллельно южной государственной границе, «просвечивают» глубинные неотектонические структуры *. Природа последних, естественно, совершенно неясна, но влияние их на неоструктуры очевидно. Направление редукционных неоструктур нижнего тектонического этажа субмеридиональное. На территории МНР особенно отчетливо «просвечивает» глубинная редукционная структура погружения, проходящая около 105° в. д. на севере и слегка отклоняющаяся к востоку при прослеживании ее в южном направлении. Эта зона является восточной границей развития резко выраженных неоструктур верхнего тектонического этажа и в то же время делит Монголию на две части, резко отличные по своей сейсмической активности: из 107 учтенных эпицентров землетрясений к востоку от предполагаемой глубинной редукционной структуры находится только 6, причем слабых землетрясений (3 из них класса d и 3 класса e). Структура «просвечивает» на север почти до оз. Байкал, а на юг — через всю территорию КНР, и отчетливо характеризуется пониженной сейсмической активностью.

С субмеридиональным положением глубинных редукционных структур, вероятно, связан тот факт, что в Монголо-Байкальской сейсмической зоне при землетрясениях имеют значительное распространение потрясения вкрест или диагонально к видимым структурам.

В западной части МНР наиболее сейсмически активными являются Монголо-Алтайская, Центрально-Монгольская и Северо-Монгольская неотектонические структуры. К ним приурочены крупные районы с силой землетрясений 9 баллов и выше (до 11—12). Первая из них отличается высшей сейсмической активностью. Эпицентры крупнейших землетрясений приурочены к резко воздымающимся тектоническим клиньям; впадины же сейсмически более спокойны, и в них можно предполагать наличие участков с силой землетрясений в 8 и 7 баллов.

В Центрально-Монгольской сейсмической зоне разломы играют меньшую роль по сравнению с предыдущей зоной, структура менее раздроблена, движения дифференцированы слабее, и, естественно, она сейсмически менее активна, хотя и в ней известен ряд землетрясений в 9 и даже 10 баллов. Характерной особенностью этой сейсмической зоны является наличие сейсмо-вулканических линий, около которых концентрируются эпицентры землетрясений, потухшие вулканы и ясные следы недавних трещинных излияний базальтов. Именно для этой зоны имеются указания, что в начале XIII в. землетрясение в верховьях р. Орхон сопровождалось излиянием лавы (это подтверждено современными геологическими наблюдениями).

Северо-Монгольская тектоническая зона морфологически выделяется не так отчетливо, как две предыдущие, и исключительно высокая ее сейсмичность (до 11 баллов) обусловливается не столько радиальным, сколько тангенциальным развитием структур; главнейшая из них — живой Северо-Монгольский разлом длиной более 1100 км. По мнению некоторых геологов, последний является границей между каледонской (на севере) и герцинской складчатыми структурами.

Энергия развития неотектонических структур в Северо-Монгольской зоне к востоку понижается, и в этом же направлении идет снижение силы известных нам землетрясений с 11 до 7 баллов.

* Поскольку они как будто стремятся создать крупные упрощенные структуры земной коры, их, очевидно, можно назвать «редукционными» (поднятия и погружения).

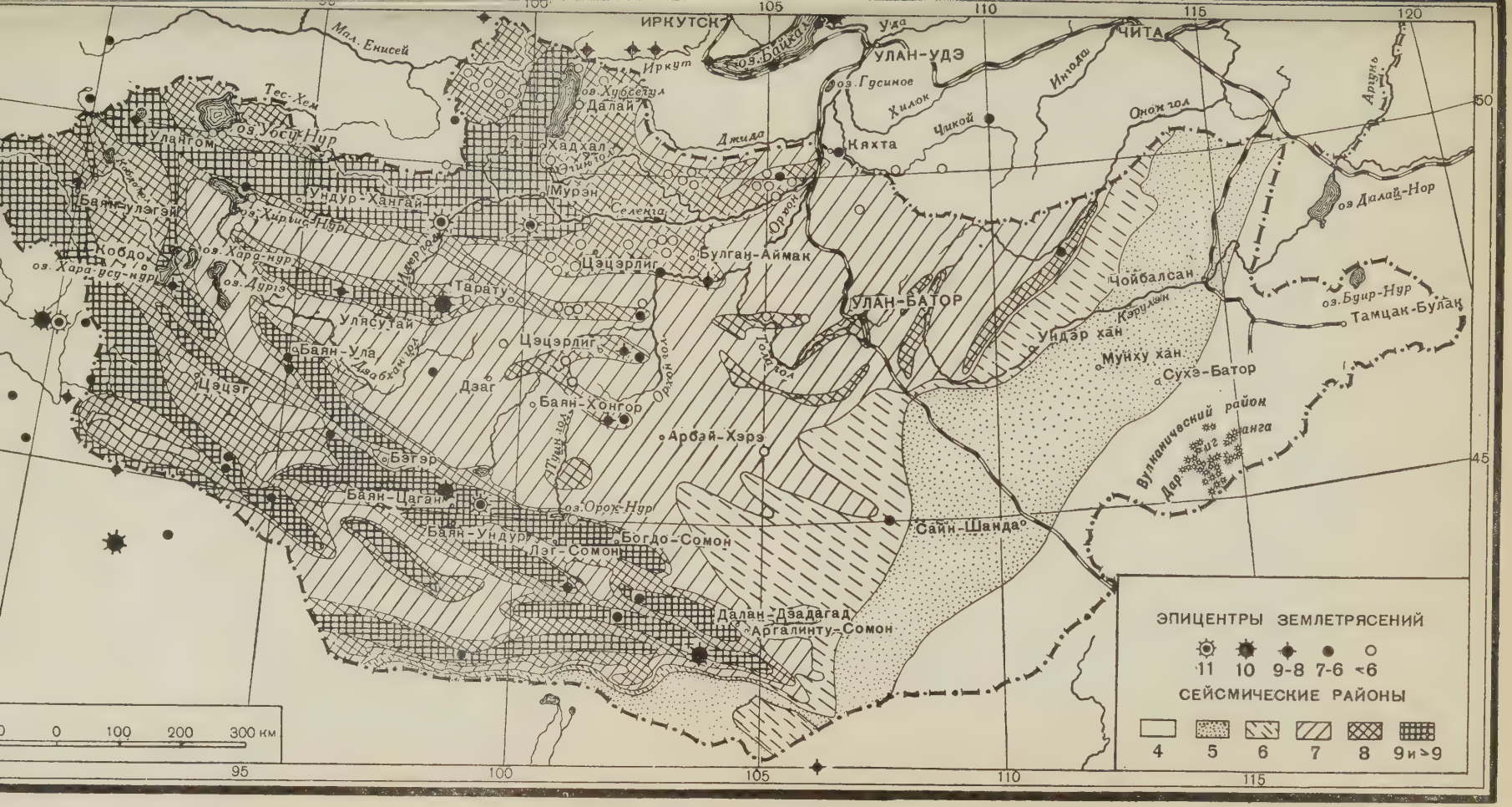


Рис. 1. Предварительная схема сейсмического районирования территории Монгольской Народной Республики. Сила землетрясений показана в баллах

Менее интенсивных (9 баллов и ниже) землетрясений можно ожидать Прикосогольской неотектонической зоне, где землетрясения возникают реимущественно на границе воздымающихся участков свода и погружаю-ихся синклинал-грабенов, т. е. здесь мы имеем сейсмогенные структуры айкальского типа ([6,9,11]).

В заключение краткой характеристики высокосейсмичной западной оловины территории МНР нельзя не отметить, что хотя перечисленные ейсмоактивные зоны вытягиваются вдоль видимых геологических структур, е. грубо говоря, в субширотном направлении, в то же время наиболее ктивная зона пересекает все эти структуры почти вкрест их простирания. ее контуры попадают все наиболее активные участки перечисленных труктур. Можно сделать предположение, что здесь, приблизительно между 3 и 104° в. д., во втором неотектоническом структурном этаже, через всю онголию протягивается редукционная структура поднятия, к которой и риурочены все известные эпицентры сильнейших землетрясений МНР.

В восточной половине МНР отдельные известные эпицентры землетря-ений тяготеют к участкам с более или менее отчетливо выраженным встреч-ым движением — к окраинам впадин забайкальского типа, осложненным бросами (Тола-гольские, Онон-гольские, Хутул-Хидский эпицентры). есколько более сильных землетрясений можно ожидать в связи с развитием энтэй-Чикойского свода.

Восточная и Юго-Восточная Монголия практически являются асейсмич-ыми: статистический материал и характер неотектоники дают возмож-ость отнести эту обширную площадь к районам с силой землетрясений и 4 балла. Несколько сомнительной в этом отношении является «мертвая» улканогенная структура Дариганга, где, по-видимому, в древнеистори-еское время действовали десятки вулканов, приуроченных к разломам. е исключена возможность оживления тектонической деятельности в зоне ариганги, но отсутствие в ней определенных признаков современных дви-

Таблица 1

Эпицентры землетрясений силой 6—7 баллов и выше

Дата	Сила в баллах	Координаты (прибл.) φ (С)	Координаты (прибл.) λ (В)	Наименование	Дата	Сила в баллах	Координаты (прибл.) φ (С)	Координаты (прибл.) λ (В)	Наименование
1862 г.	7	43	99	Цаган-Богдосское	1930 17 VI	7	43,5	102,5	Нэмэгэтуйское
1902 г.	10	43	103,7	Гурбан-Сайханское	1931 10 VIII	10—11	47	90	Монголо-Алтайское
03 1 III	10	48	98	Тарбагатайское	1932 2 VI	6—7	47,4	102,3	Цэцэрлигское
05 9 VII	11	49,2	99,8	Танну-Ольское *	1932 9 VII	6—7	50	91	Урюкское
05 23 VII	11	49,2	98	Танну-Ольское *	1932 9 VII	6—7	49,3	93,6	Хиргис-нурское
15 30 IV	9	44	101	Баян-Ундурское	1933 23 III	8—9	48,6	104	Тола-Орхонское
18 21 VI	6—7	47	98	Баян-Булакское	1938 7 I	6—7	46	96	Тумунское
20 20 IX	6—7	45,5	94	Хубчин-Нурское	1938 19 X	6—7	49	90	Улэгэтэйское
22 25 VII	9	50	91	Урюкское	1938 17 XII	8—9	47,7	92,3	Хара-усу-нурское
23 14 IX	8—9	48	96	Ундур-Мандалское	1939 19 V	7	50,6	98	Ха-Кемское
23 23 IX	6—7	47	95	Хасантуйское	1950 4 IV	9	51,8	101	Мондинское *
25 7 VI	6—7	48	105	Тола-гольское	1948 27 VII	9	45	92	Тахин-шарское
25 24 VI	6—7	48	105	Тола-гольское	1951 1 I	7	48,6	111,5	Онон-гольское
27 27 II	6—7	48	105	Тола-гольское	1957 6 II	7	50,1	105,5	Кяхтинское *
27 23 V	6—7	50	91	Урюкское	1957 4 XII	11—12	45,1	99,15	Гоби-Алтайское
27 1 VI	6—7	45,3	94	Хубчин-нурское	1958 7 IV	10	45,2	98,6	Баян-Цаганское [1]
28 7 III	8—9	47,5	102	Цэцэрлигское	1958 10 IV	8	52,3	98,6	Верне-Енисейское
30 13 III	7	46,5	102	Тацаин-гольское	1958 23 VI	7	48,7	103	Орхонское

Примечания. I. Кроме того, имеются сведения о 6—7-балльных землетрясе-иях в следующих пунктах: Аджи-Богдо (45° с. ш., 95° в. д.), Тамир (48° с. ш., 02,4° в. д.), Гурбан-Сайхан (44° с. ш., 102,5° в. д.), Хутул-Хид (45° с. ш., 107,5° д.). По летописям известно, что во времена Чингис-хана катастрофическое земле-рясение произошло в верховьях р. Орхон (46,5° с. ш., 102,5° в. д.).

II. Звездочкой отмечены названия землетрясений, вошедшие в литературу. [1] — ко-ординаты эпицентра и сила землетрясения определены автором по наблюдениям в эпи-ентральной зоне над макросейсмическими эффектами.

жений земной коры, а также сведений о местных землетрясениях как на тер ритории МНР, так и КНР ([16]) не дают оснований исключить Даригангу из практически асейсмичного района.

Институт геологии Восточно-Сибирского
филиала Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
11 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Гутенберг, К. Рихтер, Сейсмичность Земли, ИЛ, 1948. [2] А. В Вознесенский, Изв. Вост.-Сиб. отд. Русск. геогр. общ., **35**, в. 2 (1908). [3] Н. А. Ма ринов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1955). [4] С. Нинжбагдар, Бюлл. Совет по сейсмол., № 6 (1957). [5] С. В. Пучков, В. П. Солоненко, А. А. Трес ков, Н. А. Флоренсов, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 3 (1958). [6] В. П. Солоненко, Тр. Иркутск. гос. унив., **3**, в. 3, Иркутск, 1950. [7] В. П. Солоненко Второе совещ. по подв. водам и инжен. геологии Вост. Сиб., в. 3, Чита, 1958. [8] В. П. Со лоненко, Инженерно-геологическое районирование центральной части Восточной Си бири, Матер. к конфер. по разв. производ. сил Вост. Сиб. АН СССР, 1958. [9] А. А. Тре сков, Н. А. Флоренсов, Бюлл. Совета по сейсмол., № 1 (1952). [10] А. А. Тре сков, С. В. Медведев, Н. А. Флоренсов, В. П. Солоненко, Сейсми ческое районирование Восточной Сибири, Матер. к конфер. по разв. производ. сил Вост Сиб. АН СССР, 1958. [11] Н. А. Флоренсов, Вопросы геологии Азии, **1**, М., 1954 [12] Н. А. Флоренсов, Природа, № 7 (1958). [13] B. Gutenberg, C. F. Rich ter, Seismicity of the Earth and Associated Phenomena, New Jersey, 1954. [14] B. Guten berg, Trans. Am. Geophys. Union, **37**, № 5 (1956). [15] S. P. Lee, Geol. Serv. China Seismol., Chiufeng seismik station, 2 (1933). [16] S. P. Lee, Acta geophys. sinica, **6**, № 1 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОЛОГИЯ

Ю. Ф. ЧЕМЕКОВ

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ ОЛЕДЕНЕНИЯ МУССОННОЙ ОБЛАСТИ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА СССР

(*Представлено академиком И. П. Герасимовым 27 II 1959*)

Одним из научных достижений последних лет в изучении четвертичного ериода восточных районов СССР является установление неоднократности етвертичного оледенения муссонной области Дальнего Востока и синхрон-ости ледниковых эпох указанной области и горных районов других частей ССР, Европы и Восточной Азии.

В результате произведенных нами геолого-геоморфологических исследо-аний, изучения аэрофотоматериалов и детальных топологических карт, также материалов, полученных в результате геологических съемок Даль-его Востока, в последние годы получено много новых данных о четвертич-ом оледенении. К настоящему времени следы последнего установлены на лданском нагорье, во всех значительных хребтах материковой части со-етского Дальнего Востока (Становой, Джугджур, Геран, Улканская цепь, урикан, Прибрежный, горная группа на водоразделе рр. Сивакан и Ток, верховьях Зеи, Джугдыр, Атагский, Немериканский, Майский, Лавла, укурингра, Тайканский, Тыльский, Бюко, Ям-Алинь, Меванджа, Эзоп, уссе-Алинь, Буреинский, Эткиль-Янканский, Баджальский, Турана, ихотэ-Алинь), на Камчатке, Курильских островах, Сахалине. Следы дву-ратного похолодания запечатлелись в донных осадках Охотского и Берин-ова морей. Из зарубежных территорий Восточной Азии признаки древнего леденения известны в Монголии, Китае, Японии, Индии. Современные едники существуют лишь на Камчатке и в Гималаях.

Следы древнего оледенения на советском Дальнем Востоке представлены ак скульптурными (кары, цирки, карлинги, троговые долины с бараньими бами и ригелями), так и аккумулятивными (донные, боковые и конечные орены) формами рельефа. Хорошо выраженные кары и цирки, имеющие поперечнике от нескольких сотен метров до 4—5 км (чаще 1—3 км), в каж-ой из крупных горных систем (Хребты Становой, Джугджур, Тыльский, Ям-Алинь и др.) насчитываются в количестве до нескольких сотен. В боль-инстве случаев они значительно отличаются от слабо развитых цирков и каров Японских Альп, детально описанных Имамурой, являясь морфоло-ическими аналогами типичных каров и цирков районов горного оледенения Европы и Северной Америки. Среди описываемых форм наблюдаются:) более древний комплекс с размытыми очертаниями, расположенный на низких абсолютных высотах (до 800—1200 м в хребтах Ям-Алинь, Эткиль-Янканский, Туранский и др.) в горнотаежной зоне хребтов; 2) наиболее сно выраженный комплекс хорошо сформированных каров и цирков, азвитых в гольцовой зоне хребтов; 3) комплекс наиболее молодых каров зачаточных каровых ниш наиболее высокого уровня, нередко врезанных стенки более древних каров.

На переуглубленных днищах каров и цирков обычны озера и моренные бразования. При выходе из них наблюдаются до 2—3 гряд конечных морен. Как правило, удлиненные оси цирков и каров располагаются перпендику-

лярно или почти перпендикулярно осевым линиям хребтов, вытягиваясь вдоль речных долин. Нередко наблюдаются двух- или трехступенчатые лестницы хорошо сформированных каров. Иногда реки берут начало в обш ширных цирках, изъеденных по периферии крупными висячими карами.

Из цирков начинаются троговые долины длиною от нескольких километров до 40—60 км (рр. Утук, Саргаканда, Тором, Муникан, Ундытын) в которых широко развиты ригели, бараньи лбы и донные, боковые и конечные морены. В трогах наблюдается до 2—3 комплексов конечных морен.

Среди ледниковых отложений Дальнего Востока к наиболее древним относятся покровные валунные суглинки Токинской впадины, эрратически валуны экзотического петрографического состава Алданского нагорья морена, открытая нами на вершине сопки высотою 874 м (относительная высота около 250 м) в бассейне р. Муникана, полупокровного оледенения или оледенения типа ледников подножья. Это максимальное для Дальнего Востока оледенение возможно сопоставлять с максимальным оледенением горных районов Сибири и Европейской части СССР, относя его, таким образом, к среднечетвертичной эпохе. Более молодыми являются комплексы конечных морен мощностью более 110 м, связанных на восточном склоне хр. Ям-Алиня с 30—40-метровой цикловой террасой (сложенной флювиогляциальными галечниками), и комплекс конечных морен мощностью до 30—40 м, сочленяющийся с 10—20-метровой террасой (р. Муникан). На западном склоне указанного хребта, благодаря более высокому расположению базиса эрозии, первый из них связан с 12—15-метровой, второй — с 6—7-метровой террасами (бассейн р. Селиткана). В донных осадках Охотского и Берингова морей ([1],[13]) обнаружены следы двух эпох похолоданий, имеющих абсолютный возраст около 63 000 и 22 000 лет, т. е. укладывающихся в рамки верхнечетвертичной эпохи (указанные цифры вычислены нами на основании скорости осадконакопления). Таким образом, в верхнечетвертичное время намечаются два оледенения (или две фазы единой ледниковой эпохи), названные муниканским и селитканским по двум хорошо выраженным комплексам конечных морен в хр. Ям-Алинь ([14]). Учитывая слабую изученность следов оледенений, указанную схему следует считать предварительной.

На территории Дальнего Востока различаются следующие типы древнеледниковых геоморфологических ландшафтов.

1. Карово-троговое оледенение глубоко и интенсивно расчлененных горных хребтов, являющееся наиболее распространенным типом для горных хребтов, поднимающихся до 2500 м. н. у. м. и имеющих альпинотипный облик рельефа. Типичный комплекс ледников этого типа включает каровые, висящие, простые и сложные долинные ледники. Наиболее распространенными являлись каровые и сложные долинные ледники. В районах с большой положительной разностью оледенения (хребты Становой, Ям-Алинь и др.), возможно, существовали ледники с расширенным концом.

2. Оледенение нагорий, характеризующееся развитием полупокровного оледенения (Алданское нагорье); по периферии же нагорья, у подножья Станового хребта, могли существовать ледники типа Маляспина.

3. Оледенение гор столового типа характерно для некоторых районов п-о. Камчатки и Курильских островов, где широко развиты поднятые на большую высоту древние поверхности денудационного выравнивания и лавовые плато. Здесь развивались ледники скандинавского типа, которые, спускаясь в долины рек языками, образовывали долинные сложные и простые ледники.

4. Оледенение гор вулканического происхождения (Камчатка, Курильские острова) характеризовалось, как и современное оледенение, сложным комплексом ледников с унаследованным бассейном (ледники кальдерные, долинных, звездообразных, блуждающих, каровых, висячих, с расширенным концом и ледников подножий.

Расположение снеговой линии лучше всего изучено нами для верхнечетвертичной ледниковой эпохи. Определялась она двумя методами — по расположению днищ каров и вариацией метода Гефера для долин рек, в которых существовали простые долинные ледники. Этими двумя методами нами произведены массовые определения высоты верхнечетвертичной снеговой линии. Оказалось, что наблюдается ее отчетливое повышение с севера на юг (от 700 м в хребтах Джугджуре и Прибрежном, на 56—57° с. ш., до 1300—1400 м в хребтах Тыльском и Ям-Алине, на 53—54° с. ш. 1500 м в Сихотэ-Алине, на 48—49° с. ш.). Высота снеговой линии повышается также с востока на запад. Так, например, по 56—57° с. ш. она увеличивается от 600—700 м в Прибрежном хребте до 1500—1600 м в Становом хребте. На склонах восточной и северной экспозиции снеговая граница, как правило, располагалась на 100—200 м ниже, чем на западных и южных. Наблюдается отчетливое повышение снеговой линии от периферии горных хребтов к их осевым частям вместе с возрастанием абсолютных высот в том же направлении. В хребте Джугджур, однако, абсолютные высоты среднечетвертичной снеговой границы при движении от берега моря (с юго-востока) вглубь материка (на северо-запад) непрерывно увеличиваются (от 500—600 до 1200 м) при общем повышении абсолютных высот в том же направлении, которые, однако, западнее хр. Джугджур остаются более или менее постоянными.

Депрессия снеговой линии в эпоху верхнечетвертичного оледенения была довольно значительной, о чем дает представление табл. 1.

Таблица 1

Депрессия верхнечетвертичной снеговой границы на Дальнем Востоке

Северная широта	Районы	Абс. высота соврем. снегов. линии, м	Предполаг. абс. высота соврем. положения нижн. границы хионосферы, м	Средн. абс. высота верхнечетверт. снегов. линии, м	Депрессия снегов. линии в эпоху верхнечетверт. оледен., м
—61°	Северная Камчатка	1000—1200		500—600	500—700
—59°	Средняя Камчатка	1600		600—700	900—1000
—52°	Хр. Ям-Алинь, Эзоп, Дуссе-Алинь, Буреинский, Баджальский		2600	1400	1200
—49°	Хр. Сихотэ-Алинь		2900	1500	1400

Таким образом, депрессия снеговой границы увеличивалась при движении с севера на юг от 500—700 до 1400 м.

Понижение снеговой границы (или нижней границы хионосферы) в эпоху верхнечетвертичного оледенения могло явиться следствием понижения среднегодовой температуры, вызванного космическими или планетарными причинами, которые мы здесь не рассматриваем. Можно уверенно полагать, что в эту эпоху климат Дальнего Востока являлся муссонным с резким преобладанием летних осадков. Однако понижение среднегодовой температуры воздуха при низком положении снеговой границы должно было вызывать удлинение холодного сезона и увеличение количества осадков, выпадающих в твердом виде. В горных районах, расположенных выше нижней границы хионосферы, осадки должны были в течение всего года выпадать в твердом виде, что и создавало благоприятные условия для развития горно-долинного оледенения. Аккумуляции снежных осадков способствовал и орографический фактор, а именно расположение крупных горных систем южной части советского Дальнего Востока вкрест направления путем влажных муссонных воздушных течений (почти меридиональное расположение хребтов Сихотэ-Алиня, системы Буреинский, Ям-Алинь, Джугдыр, Прибрежный и Джугджур). Таким образом, основ-

ным источником питания верхнечетвертичных ледников являлись лет муссоны, приносящие наиболее значительное количество осадков, котор в силу указанных особенност выпадали в твердом виде, об ловливая значительное разви ледников (в особенности на в точных склонах) и более низ расположение снеговой лин на склонах восточной экспо ции. Благоприятной для оле нения являлась большая по жительная разность оледенен достигающая 1000 м и более (д Камчатки она достигала 200 4000 м). Что касается геомор логического фактора, то е влияние отчетливо отразилос формировании на рассматрив мой территории выше перечи ленных типов древнеледников геоморфологических ландша тов.

Таблица 2

Площади развития следов верхнечетвертичного оледенения в горах Дальнего Востока

Хребет	Сев. широта площадей развития следов верхнечетверт. оледен.	Положит. разность оледен., м	Площадь развития следов верхнечетверт. оледен., км²
Лурикан	56°40′—56°58′	610	399
Улканская цепь	56°10′—56°20′	420	252
Становой	55°20′—56,00′	930	>11700
Геран	55°50′—56°00′	800	494
Джугджур	55°35′—57°00′	1000	>14000
Прибрежный	54°55′—57°00′	1100	>1000
Джугдыр	55°39′—54°45′	750	4313
Атагский	55°06′—55°20′	600	430
Майский	55°05′—54°38′	850	2698
Тукурингра	53°54′—53°59′	170	57
Джагды	53°21′—53°59′	800	1093
Ланский	53°35′—53°47′	600	437
Тайканский и Тыльский	53°37′—54°19′	900	2694
Ям-Алинь	52°26′—53°38′	1000	4845
Меванджа	52°46′—53°05′	660	874
Эзоп	52°20′—52°46′	800	1672
Дуссе-Алинь	51°25′—52°20′	950	2565
Буреинский	50°52′—51°25′	550	1729
Баджальский	50°06′—51°03′	1000	5610
Сихотэ-Алинь	48°51′—48°57′	570	228
Камчатка	51°00′—61°00′	до4000	около 260000

В табл. 2 для оценки инте сивности оледенения приведе вычисленные нами планиме ром по крупномасштабным т пографическим картам площ ди, в пределах которых набл дается развитие реликтов вер нечетвертичного оледенения.

Таким образом, в материк вой части советского Дальне Востока следы оледенения ра виты на территории око 60 000 км², а на п-о. Камчатке — около 260 000 км². Что касается Курил ских островов, то его четвертичные оледенения еще весьма слабо изучен и в количественном отношении не охарактеризованы.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Поступило 25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Р. Анисимов, Сов. геол., 4, 158 (1958). [2] Г. М. Власов, Ю. Ф. Чемеков, Вопр. геогр. Дальн. Вост., сборн. 1, 54 (1949). [3] Го Лин-чжи, Дили, 3-4 (1943) (на кит. языке). [4] А. П. Жузе, ДАН, 98, № 1, 127 (1954). [5] П. А. Иванков, Изв. АН СССР, сер. геогр., 2, 42 (1958). [6] Н. М. Казакова, Вопр. геоморфол. и палеогеограф. Азии, Изд. АН СССР, 1955. [7] Д. М. Колосов, Тр. Горно-геол. упр. Главсевморпути, 30 (1947). [8] Б. А. Корнилов, Тез. докл. Всесоюзн. междувед. совещ. по изуч. четвертичн. периода, Секция Вост. Сиб. и Дальн. Вост., М., 195 [9] Ли Сы-гуан, Геология Китая, М., 1952. [10] Н. П. Саврасов, Вопр. географ. Дальн. Вост., Сборн. 1, 70 (1949). [11] В. Н. Сакс, Тр. Аркт. научн.-иссл. инс Главсевморпути, 201 (1948). [12] Ю. Ф. Чемеков, Вопр. геологии Азии, 2, Изд. А СССР, 1955, стр. 272. [13] Ю. Ф. Чемеков, Изв. Всесоюзн. геогр. общ., 89, 3 (1957 [14] Ю. Ф. Чемеков, в кн. Геол. строение СССР, 1, М., 1958, стр. 574.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ЛИТОЛОГИЯ

И. А. АЛЕКСИНА

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ЭОЛОВОГО МАТЕРИАЛА ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ СРЕДНЕГО КАСПИЯ

(*Представлено академиком Д. В. Щербаковым 14 I 1959*)

Влияние эолового сноса на осадкообразование в Каспийском море является одним из интересных и нерешенных вопросов. Не изучен еще в полной мере и приносимый эоловый материал. Имеется ряд работ ([1, 2, 4, 5]), содержащих данные по эоловой аккумуляции на Северном Каспии. Для восточного побережья Среднего и Южного Каспия эоловый материал совершенно не изучен, хотя сведения о его составе представляют большой интерес в связи с пустынным климатом этого побережья. Для характеристики выносимого воздушными массами в море эолового материала был организован сбор его на побережье, а также на корабле у восточного берега Среднего Каспия. Для этой цели на конце судового флюгера, обращенного к ветру, прикрепляли пару предметных стекол, смазанных тонким слоем глицерина. После снятия каждую пару стекол складывали смазанными поверхностями друг к другу и в таком виде просматривали и описывали под микроскопом. Наблюдения проводились с 29 VII по 3 VIII 1954 г. Всего было снято четыре пары стекол. Схема района сбора материала дана на рис. 1.

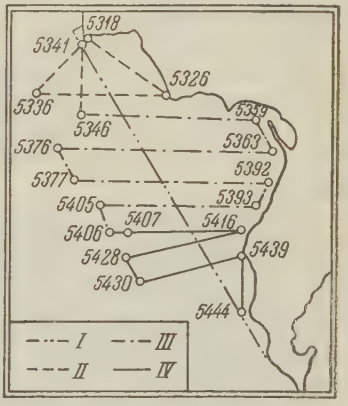


Рис. 1. Схема района сбора эолового материала. *I — IV* соответствуют номерам стекол

Для количественного учета эолового материала на предметных стеклах был произведен подсчет всех частиц в 10 полях зрения и затем сделан пересчет на площадь в 1 см^2 (табл. 1). При подсчете нами выделялись частицы диаметром $< 0{,}01$ мм, от 0,01 до 0,05 мм и $> 0{,}05$ мм. Для частиц 0,01—0,05 мм и $> 0{,}05$ мм, кроме того, определялось количество полуокатанных зерен. Окатанных зерен ни в одном из образцов встречено не было. Подсчитывалось также количество органических частиц.

Как видно, даже в тихую, штилевую погоду в воздухе содержалось довольно значительное количество пыли. Совершенно очевидным является преобладание частиц с диаметром $< 0{,}01$ мм, среди которых значительную долю составляют частицы меньше 0,001 мм. Вся эта масса мелкого материала содержала большое количество пелитоморфного карбоната с характерными для этого минерала цветами поляризации и показателем преломления.

Минеральный состав алевритовой фракции характеризуется примерно следующим содержанием:

Стекло I. Минеральный состав алеврита данной пробы богаче, чем в остальных пробах. Интересно, что здесь преобладают (40,6%) зерна соли. Карбонаты составили 31,7%, слюда-мусковит 16,2%, рудные минералы (лимонит, магнетит) 5,4% (в остальных пробах эти минералы встречались лишь в единичных зернах), кварц 4% и биотит 2—1%. В виде единичных зерен встречены полевые шпаты, ставролит.

Стекло II. Карбонаты составили 58,6%, мусковит 35,0%, соль 6,4%, единичные зерна кварца, биотита, лимонита, пирита (?).

Стекло III. Карбонаты 49%, мусковит 36,1% соль 8,1%, биоти 3,4%, кварц 3,4%. Кроме того, были встречены единичные зерна полево шпата, ильменита.

Стекло IV. Слюда-мусковит 54,3%, карбонаты 32,8%, кварц 8,4% соль 3%, биотит 1,5%. В количестве единичных зерен встречены гипс, п левой шпат и гранат.

Соль представлена бесцветными изотропными зернами различной вел чины, иногда правильной кубической формы, но чаще неправильной с д вольно острыми углами, с показателем преломления 1,519, что свидетел ствует о примеси калиевых солей. Пластинки слюды имеют преимуществе но полуокатанную форму, и часто встречаются зерна, как бы пропитанн пелитоморфным карбонатным материалом. Встречаются также пластин слюды с отложенными на них мелкими кубиками соли. Скопления кубик приурочены к трещинам спайности. Очень редко встречаются одиночн зерна кварца со слабыми следами ожелезнения.

Органические остатки представлены обрывками ниточек известк вых водорослей, диатомовыми, спорами и мельчайшей микрофауной.

На берегу пробы пыли собирались в большие бюксы с глицерином четырех пунктах на о. Кара-Ада, на метеоплощадке в бухте Бекташ, на мы Сынгырли, на южном створном знаке, и в бухте Бековича, на территор маяка. В бухте Бекташ и о. Кара-Ада образцы собраны за два перио (табл. 2), один из которых отражает летние месяцы, другой — начал осеннего периода.

Поскольку наиболее полный материал собран был в бухте Бекта и на о. Кара-Ада (оба пункта расположены рядом) и для Бекташа имеет характеристика ветрового режима, мы попытались увязать полученн нами данные по количественной характеристике эолового материала ветровым режимом и сравнить данные 1954 г. со средними многолетни данными.

Скорость береговых ветров увеличилась в сентябре и октябре, что отр зилось на увеличении наноса как в бухте Бекташ, так и на о. Кара-А (табл. 3). Среднее количество наноса на 1 м², выпавшего в Бекташе и н о. Кара-Ада за время сбора, составляет 8,11 г/м². Это количество бы принесено ветрами, сумма скоростей которых составила 933 м/сек. Взяв сре нюю сумму скоростей за 10 лет, а именно 4310,1 м/сек, определяем годов принос эолового материала:

$$\frac{8{,}11 \cdot 4310}{933} = 39.5 \text{ г/м}^2.$$

Если же рассчитать годовой принос без учета ветра, а по средним и 5 случаев (поскольку 6-й пункт — бухта Бековича — расположен в Южно Каспии и мы его не учитываем), то количество осадков составит 31,1 г/м По-видимому, хотя порядок цифр один и тот же, надо принять первую цифр как более верную.

Малые количества собранного материала не позволили сделать механи ческого и химического анализов, и нам пришлось ограничиться спектраль ным и рентгенометрическим анализами. Основу эолового материала на бе регу, так же как и собранного в море, составили частицы $<0{,}01$ мм (рис. 2) но для этих проб характерно наличие отдельных крупных зерен $d = 0{,}2$ мм — таких, каких в пробах над морем не встречалось, и значительное количеств органики. В минеральном составе алевритовой фракции преобладали кар бонаты, содержание которых колеблется от 66 до 73%, слюды 6%, органиче ских частиц 21—28%; кроме того, в единичных зернах присутствуют круп ные зерна кварца и полевого шпата $d = 0{,}2$ мм, мелкие полуокатанны зерна циркона, эпидота, роговой обманки, лимонита, рутила, таблитчаты зерна соли. Слюда представлена тонкими пластинками с неровными краям буро-зеленого цвета. Среди слюд встречена железистая слюдка, биотит, мус ковит. Среди органических остатков встречено значительное количество об рывков водорослей, отдельные диатомовые, споры и др. Спектральный ана

К статье И. А. Алексиной, стр. 427

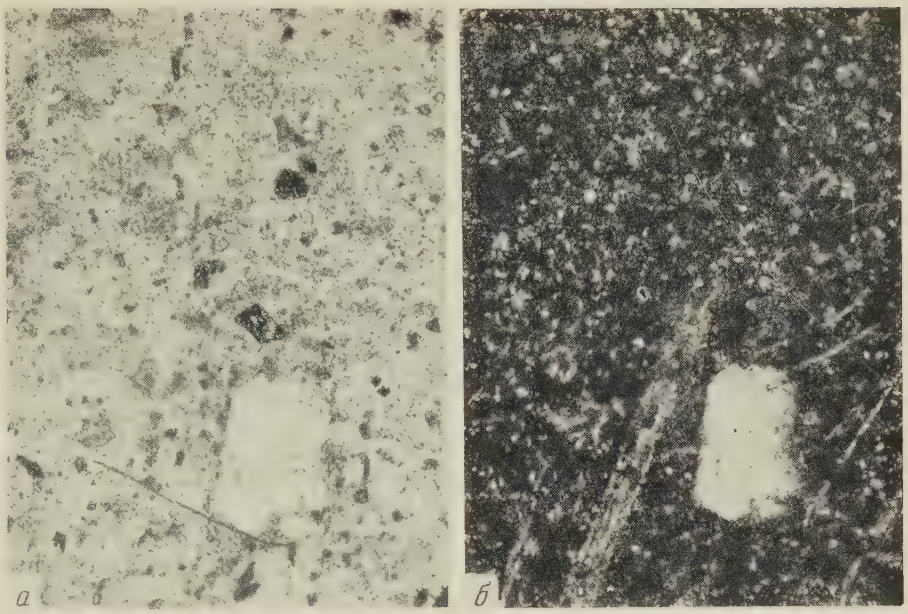


Рис. 2. Эоловый материал из бухты Бахташ. *а* — без анализатора, *б* — николи скрещены

К статье О. Б. Щумкиной стр. 477

Рис. 1. Зародыш овцы, возраст 19 сут. 1 час. Сагиттальный разрез через середину гигантского комплекса. *1* — перегородки между камерами гигантского комплекса, *2* — гломерулярные пластинки, *3* — канальцы, *4* — малодифференцированный задний отдел гигантского комплекса. Снято при увел. 56 ×

Рис. 2. Зародыш коровы, возраст — 23 сутки. Сагиттальный разрез через середину гигантского комплекса. Обозначения те же, что на рис. 1. Снято при увел. 56×

Таблица 1

Количество частиц пыли, осевшей на 1 см² пластинки в прибрежной части восточного побережья Среднего Каспия за сутки

	Стекло I — путь от бухты Бекташ до м. Песчаного и стоянка у м. Песчаного в течение 10 час.	Стекло II — зал. Александров-Бай	Стекло III — Казахский залив	Стекло IV — участок от м. Адам-Таш до м. Суэ
Направление ветра	—	SO, Ost, SO	SO, S, SW NW, NO	NO, SW, W
Сила ветра в баллах	—	1—2	0—3	0—3
Продолжительность стояния в час.	24	18	44,30	27,30
Всего частиц на 1 см² за сутки	84530	332592	65339	140337
Частиц <0,01 мм	77777 92,02	327094 98,35	60725 92,93	132424 94,36
Частиц 0,01—0,05 мм	6420 7,59	5431 1,63	4471 6,84	7380 5,26
В том числе полуокатанных	1875 29,2	1976 36,4	1871 41,8	2639 35,6
Частиц >0,05 мм	148 0,17	—	17 0,04	5 0,01
В том числе полуокатанных	48 32,4	—	—	—
Частиц органической пыли	185 0,22	67 0,02	126 0,19	528 0,37

Примечание. Над чертой — абсолютные числа, под чертой — в процентах.

Таблица 2

Количественная характеристика эолового материала

№№ п.п.	Место сбора	Высота над землей, м	Высота над уровнем Касп. моря, м	Даты установки и снятия	Число дней опыта	Вес		
						осадка г	г/м²	г/м² за сутки
1	о. Кара-Ада	2	24	29 VI — 26 VIII	59	0,0114	4,08	0,0083
2	б. Бекташ (метеостанция)	2	6	30 VI — 26 VIII	58	0,0088	3,12	0,0538
3	м. Сынгырли	2		12 VIII — 5 X	55	0,0097	3,43	0,0635
4	б. Бекташ	2	6	26 VIII — 14 X	50	0,0112	3,96	0,0800
5	о. Кара-Ада	2	24	26 VIII — 11 X	47	0,0142	5,02	0,1068
6	б. Бекович (метеостанция)	2	4	22 V — 9 VIII	78	0,0278	10,82	0,1387

Таблица 3

Период	За 1954 г.		В среднем за 10 лет	
	сумма скоростей ветров СВ, В, ЮВ м/сек	сумма скоростей остальных ветров, м/сек	сумма скоростей ветров, СВ, В, ЮВ м/сек	сумма скоростей остальных ветров, м/сек
Июль	97,0	461,0	170,0	319,0
Август	209,0	351,0	255,4	314,8
Сентябрь	425,0	174,0	305,0	287,1
Октябрь	302,0	364,0	391,9	254,9
Итого за 4 мес . . .	933,0	1176,0	1118,2	1175,9
Итого за год	4849,0	2931,0	4310,1	3490,8

лиз средней пробы показал содержание следующих элементов: в значительных количествах Si, Al, Fe, Ca 5%, Mg 1%. Кроме того, были обнаружены в количествах до 1% Na и Mn, от 0,01—0,1% Cu, Sr и Fi, <0,01% V, Zr и Cr. Пересчет Ca и Mg на карбонат дал содержание $CaCO_3$ 12,5% и $MgCO_3$ 3,5%, что составило карбонатность осадка 16%. Рентгеновский анализ показал, что карбонаты в пробе представлены кальцитом и доломитом, а также, что в пробе значительно содержание SiO_2; это, как мы видим, соответствует результатам спектрального анализа.

Таким образом, удалось установить, что приносимый материал преимущественно состоит из пелита и содержит лишь в небольших количествах мелкоалевритовый материал, а крупный алеврит составляет лишь доли процента. Песчаные зерна были встречены лишь в береговых пробах в единичных зернах.

Эти данные о механическом составе хорошо увязываются с данными, приведенными С. В. Бруевичем и М. П. Гудковым [2], поскольку в образцах пыли, собранных в 1950 г. в районе Астрахани, резко преобладали пелитовые частицы. Но эоловый осадок, собранный нами, не только соответствует механическому составу пробы 1950 г. из района Астрахани, но и карбонатность осадков также совпадает, что можно видеть из сравнения цифр:

1950 г., Астрахань	1954 г., Вост. побережье Средн. Каспия
$CaCO_3$ 12,3	12,5
$MgCO_3$ 1,86	3,5
Всего . . . 14,2	16,0

Поскольку автор указывает на то, что собранная в Астрахани пыль была принесена юго-восточными ветрами и источник ее, по-видимому, находится к востоку от Каспийского моря, можно думать, что материал, собранный в 1950 г. и нами в 1954 г., принесен из пустынных областей, лежащих на восток от Каспийского моря. Интересно также отметить, что в пробах, собранных на стекло, мелкий алеврит, представленный преимущественно угловатыми зернами, содержал от 35,6 до 41,8% полуокатанных зерен. Окатанные зерна не были встречены совсем. Минеральный состав алевритовой части показал, что главными его составляющими являются карбонаты и слюды. Остальные минералы как из легкой, так и из тяжелой фракции встречаются в незначительных количествах. Встречаются лишь единичные зерна ожелезненного кварца, большинство же зерен следов ожелезнения не имеет. Обогащение солью образцов, собранных в береговой зоне, связано, видимо, с приносом последних из близлежащих такыров.

В результате определения средней величины эолового осадка как 39,5 г/$м^2$ в год можно с большей достоверностью говорить о его роли в процессе современного осадкообразования на подводном склоне восточного побережья Среднего Каспия. По данным Б. А. Аполлова, эоловый осадок в Северном Каспии составляет 555 г/$м^2$ в год, что в 13,8 раза выше, чем на восточном склоне Среднего Каспия. По-видимому, в Южном Каспии эоловый снос немного выше, чем в Среднем, но для этого утверждения мы располагаем всего лишь одной пробой, собранной в бухте Бекович. Если же принять имеющиеся данные за средние, то количество эолового наноса в Южном Каспии составит 50,6 г/$м^2$, или всего лишь в 11 раз меньше, чем в Северном Каспии, но больше в 1,3 раза, чем в Среднем.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
13 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Аполлов, Изв. Центр. гидромет. бюро, в. 7 (1927). [2] С. В. Бруевич, М. П. Гудков, Изв. АН СССР, сер. географич., № 4 (1954). [3] М. А. Глазовская, Тр. Инст. географии, 49, 2 (1952). [4] М. Ф. Розен, Изв. Центр. гидромет. бюро, в. 7 (1929). [5] М. В. Федосов, ДАН, 75, № 6 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕОХИМИЯ

Н. Д. СИНДЕЕВА и А. А. ГОДОВИКОВ

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ МЕЖДУ СЕРОЙ И ТЕЛЛУРОМ В ГАЛЕНИТЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 I 1959)

Сера, селен и теллур расположены в шестой группе периодической стемы элементов, являясь химическими аналогами. В природных условиях и связаны с однотипными гипогенными процессами и встречаются в од-х и тех же месторождениях. В работах по геохимии ([1,2,4]) эти три элемента мещены в один изоморфный ряд. Однако если изоморфизм серы и селена вызывает сомнения, то в отношении изоморфизма серы и теллура ясности т.

Возможность изоморфных замещений одних элементов другими, как зестно, в значительной степени обусловливается величиной ионных, омных или ковалентных радиусов.

Сульфиды в значительной степени являются соединениями ковалентными. ще в большей степени ковалентным типом связей обладают селениды и тел-риды. Ковалентные радиусы у серы (1,04 Å) и селена (1,14 Å) довольно изки; у теллура радиус значительно больше (1,32 Å).

Авторами была поставлена задача экспериментально проверить возмож-сть и пределы изоморфных замещений между серой и теллуром. Для про-дения экспериментальной работы были выбраны PbS (галенит) и PbTe лтаит), как соединения, относящиеся к одному структурному типу aCl) и обладающие одним типом химической связи и присутствием одного того же компонента, способного образовывать с другими элементами-ана-гами изоструктурные соединения.

Получение искусственных соединений осуществлялось путем пиросин-за из элементов, взятых в стехиометрических количествах.

Таблица 1

Параметры решеток и микротвердость соединений в ряду PbS — PbTe

Состав *	Параметры решеток **, кХ		Микротвердость галенита ***, кГ/мм²
	галенит	алтаит	
PbTe		6,46	67
80% PbS + 20% PbTe	5,97	6,40	119
80% PbS + 20% PbTe (с закалкой)	5,97	—	—
90% PbS + 10% PbTe	5,97	6,40	96
95% PbS + 5% PbTe	5,95	6,44	93
98% PbS + 2% PbTe	5,94	не опред.****	86
77% PbS	5,94		80,4

* Состав смеси дан в атомных процентах.

** Параметры определены в рентгеноструктурной лаборатории ИМГРЭ Н. Г. Пиневич. Точность определений = ±0,01 кХ.

*** Измерить микротвердость алтаита в смесях из-за малых размеров выделений не удалось.

**** Из-за недостаточности линий.

Сначала были синтезированы конечные продукты — галенит и алтаит, затем — образцы смешанного состава (табл. 1). Синтез производился в эвакуированных кварцевых ампулах (разрежение составляло $2—3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при нагревании несколько выше температуры плавления образующихся соединений (до 1100—1200°). Образцы охлаждались непосредственно в печи после ее выключения. В случае необходимости производилась закалка образцов быстрым погружением ампулы в воду.

Рис. 1. Галенит (светло-серое) с включениями алтаита (белое) при содержании PbTe в системе 2%. 200 ×, Без анализатора

При оптическом и рентгеноструктурном изучении образцов смешанного состава было установлено наличие двух кубических фаз — галенита и алтаита. Количество последнего заметно увеличивалось по мере увеличения содержания теллура в смеси. При содержаниях его 0,25; 2 и 5 ат.% алтаит выделялся в виде небольших скоплений или отдельных зерен в галените (рис. 1). С увеличением количества Te возникли своеобразные полосы, обогащенные алтаитом, в которых последний тесно срастается с галенитом, образуя структуру, напоминавшую эвтектику (рис. 2). Образец состава 80 мол. % PbS+20 мол.% PbTe исследовался также после закалки. В этом случае алтаит обнаруживается в виде тонких каемок вокруг зерен галенита неправильных очертаний (рис. 3).

Определение параметров решеток показало, что наибольшее изменение параметров галенита наблюдается при введении в образец 20 и 10 мол. % алтаита. При этом максимально изменялся и параметр решетки алтаита за счет вхождения в него серы.

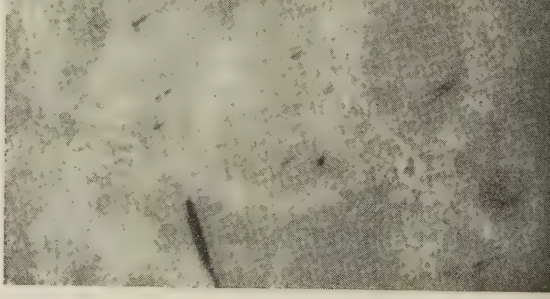


Рис. 2. Выделения алтаита (белое) среди галенита (серое). При содержании PbTe в системе 20%. 200 × Без анализатора

Количество теллура, изоморфно вошедшего в решетку галенита, было вычислено по закону Вегарда. Оно оказалось равным 2,8 вес. %. В образцах с 10 и 20 мол. % алтаита параметры решеток оказались одинаковыми, что свидетельствует о приближении твердого раствора к верхней границе содержания теллура*. Необходимо отметить, что для вхождения указанных 2,8% потребовались высокие концентрации теллура, практически неизвестные в природе. При понижении концентрации алтаита до 5% количество теллура, вошедшего в решетку галенита, заметно сократилось, о чем свидетельствует значительно меньшее изменение параметра; при содержании

* Для образцов состава 90% PbS + 10% PbTe и 80% PbS + 20% PbTe параметры были определены дополнительно на камере РКУ-114 в рентгеноструктурной лаборатории ВИМС Г. А. Сидоренко. В обоих случаях они равны 5,958 + 0,005 кХ. Это подтверждает, что в указанных образцах содержание Te в галените близко к предельному. Вычисление максимального содержания Te в этом случае дает 3,5 ат.%, или 1,8 вес.%, т. е. еще ниже, чем приведенные 2,8 вес.%.

алтаита в 2 и 0,25% изменение параметров не отмечалось. Все это свидетельствует об ограниченности изоморфизма серы и теллура и о необходимости для его проявления значительных избыточных концентраций Te.

Изучение микротвердости на приборе ПМТ-3 показывает постепенный рост ее в соответствии с увеличением содержания в образце PbTe, что свидетельствует об образовании твердого раствора.

Рис. 3. Каемки алтаита (светлое) вокруг зерен галенита (серое) при содержании PbTe в системе 20% (после закалки). 200 ×. Без анализатора

Для выяснения возможности образования алтаита вместо галенита при очень высоком содержании в галените теллура был произведен синтез галенита в присутствии большого избытка теллура. В результате возникла смесь, состоящая в основном из галенита и теллура (рис. 4) с характерной структурой. Параметр галенита при этом не претерпел никаких изменений. Образование незначительного неуловимого фазовым анализом количества алтаита в смеси возможно связано с небольшой потерей серы при отпаивании ампулы.

Для определения влияния селена на вхождение теллура в решетку галенита, на которое было указано В. В. Щербиной ([3]), были синтезиро-

Таблица 2

Результаты изучения образцов, содержащих селен и теллур

№ обр.	Состав	Оптического	Рентгеноструктурного, кХ *	Микротвердость, кГ/см
30	PbS	Одна фаза	$a = 5{,}04$	80,4
40	89% PbS + 11% PbSe	То же	$a = 5{,}96$	85,2
18	50% PbS + 50% PbSe	„ „	$a = 6{,}05$	87,2
33	88% PbS + 10% PbSe + 2% PbTe	Две фазы	$a_{PbS} = 5{,}96$ a_{PbTe} — не опр.	96,2
25	85% PbS + 5% PbSe + 10% PbTe	То же	$a_{PbS} = 5{,}96$ $a_{PbTe} = 6{,}4$	90,2
26	80% PbS + 10% PbSe + 10% PbTe	„ „	$a_{PbS} = 5{,}98$ $a_{PbTe} = 6{,}3$	94,4
27	70% PbS + 20% PbSe + 10% PbTe	„ „	$a_{PbS} = 6{,}00$ $a_{PbTe} = 6{,}4$	98,6
17	PbSe	Одна фаза	$a = 6{,}13$	55,5

* Параметры определены Н. Г. Пиневич. Точность анализа $= \pm 0{,}01$ кХ.

Таблица 3

Сопоставление параметров решеток, полученных экспериментально и вычисленных

№ обр.	Состав	Параметры решеток, кХ		
		получ. эксперим.	вычисл. при предполож. о вхожд. в решетку только Se	вычисл. при предполож. о вхожд. всего Se и Te
40	89% PbS + 11% PbSe	5,96	5,96	—
18	50% PbS + 50% PbSe	6,05	6,04	—
33	88% PbS + 10% PbSe + 2% PbTe	5,96	5,96	5,97
25	85% PbS + 5% PbSe + 10% PbTe	5,96	5,95	6,00
26	80% PbS + 10% PbSe + 10% PbTe	5,98	5,96	6,01
27	70% PbS + 20% PbSe + 10% PbTe	6,00	5,98	6,03
17	PbSe	6,13	—	—

ваны чистый клаусталит, смесь галенита и клаусталита и смеси, содержащие селен и теллур одновременно (табл. 2).

Ирли ([5]) было установлено существование непрерывного ряда твердых растворов от галенита до клаусталита. Результаты настоящих исследований подтвердили существование такого ряда. Синтезированные нами твердые растворы, содержащие одновременно селен и серу (образцы №№ 40 и 18), оказались состоящими из одной фазы. Параметры их решетки закономерно изменяются, подчиняясь закону Вегарда.

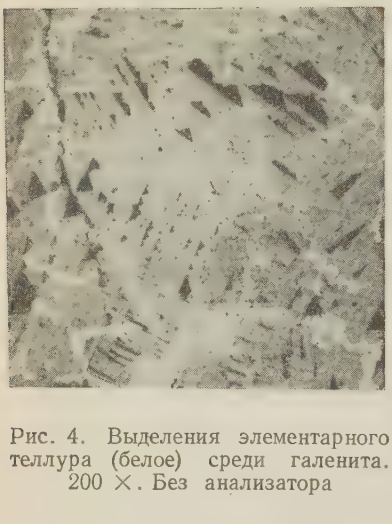


Рис. 4. Выделения элементарного теллура (белое) среди галенита. 200 ×. Без анализатора

Параметры решеток, вычисленные для синтезированных образцов исходя из предположения о вхождении всего селена в состав галенита, незначительно отличаются от параметров, полученных для этих образцов экспериментально. В то же время параметры, вычисленные при допущении вхождения в твердый раствор одновременно селена и всего теллура, оказываются заметно выше полученных экспериментально (табл. 3).

Полученное расчетом (исходя из параметров) содержание теллура в изоморфной смеси не превышает 2 вес.%, т. е. ниже получаемого, когда в составе нет селена, что говорит об отсутствии какой бы то ни было посреднической роли селена при вхождении теллура в решетку галенита.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Поступило
14 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Вернадский, Избранные сочинения, **1**, 1954. [2] А. А. Сауков, Геохимия, 1951. [3] В. В. Щербина, Изв. АН СССР, № 5 (1937). [4] А. Е. Ферсман, Избранные сочинения, 3, 1955. [5] I. W. Earley, Am. miner., **35**, № 5-6 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ОКЕАНОЛОГИЯ

М. В. КЛЕНОВА

ВЗВЕШЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА (МЕЖДУ ШОТЛАНДИЕЙ И ИСЛАНДИЕЙ)

(*Представлено академиком В. В. Шулейкиным 4 II 1959*)

Исследования морской взвеси позволяют подметить характерные особенности ее распределения и состава в связи с физико-географическими условиями. Состав морской взвеси может служить индикатором водных масс, а также характеризовать условия переноса и распределения исходных компонентов для современных осадков.

В первом рейсе экспедиционного судна «Михаил Ломоносов» в северной части Атлантического океана между Исландией и шельфом Британских островов были собраны взвешенные вещества из поверхностного слоя воды по разрезам: а) Исландия — Гебридские острова, б) вдоль шельфа Исландии, хр. Рейкьянес — шельф Британских островов, г) Фарерско-Шотландский желоб. Взвесь исследовалась микроскопическим методом ([1]). Проба поверхностной воды (0,5 л) пропускалась последовательно через планктонный фильтр, через предварительный фильтр с размером пор около 0,5 мм, фильтр № 4 (около 1 μ) и фильтр № 1 (0,35 μ) Мытищенской фабрики ультрафильтров*.

Количество частиц на фильтрах подсчитывалось под микроскопом, и на предварительном фильтре описывался качественный состав более крупных частиц. Число частиц $>5\,\mu$ (предварительный фильтр) колебалось в пределах от 9 до 51; частиц размером 5—1 μ (фильтр № 4) — от 748 до 3761; $<1\,\mu$ (фильтр № 1) — от 531 до 5103 в поле зрения микроскопа. По числу зерен для частиц $>5\,\mu$ 0,3—2,1%; для частиц 5—1 μ 13,4 —57,9% (чаще до 39,1%); для самых мелких частиц — 59,9 — 85,6% от общего числа подсчитанных частиц.

Микроскопический анализ взвеси из поверхностного слоя воды показал наличие трех основных типов и нескольких подтипов (рис. 1). Атлантический тип поверхностной взвеси характеризуется очень малым количеством (0—12) частиц $>5\,\mu$; количество частиц 5—1 μ составляет 31—37%; наиболее мелких — около 65% (в среднем). Таким образом, атлантическая вода отличается в этот период (ноябрь) большой чистотой. На планктонном фильтре здесь встречаются только единичные остатки ракообразных и другого органического детрита, а на предварительном фильтре — мелкие минеральные пылинки, изредка карбонатные обломки, еще реже диатомовые и другие водоросли. Этот тип взвеси прослежен по ходу струи Атлантического течения и его ответвления вдоль Фарерско-Исландского порога — течения Ирмингера. Он встречен также в северо-западной части Северного моря, куда поступает атлантическая вода через пролив между Шотландскими островами и Шотландией.

В полном соответствии с положением Ирмингерской ветви течений и с характером взвеси находится соленость воды, колеблющаяся в поверхностном слое лишь в пределах 35,25 — 35,40‰, а также температура воды, по-

* Одновременно проводился также сбор взвеси для весового определения на фильтре № 3 по методике Института океанологии АН СССР ([2]), но эти данные будут обобщены позднее.

степенно понижающаяся к западу. На шельфе Исландии одновременно с понижением солености (35,07‰) и температуры (7,15°) возрастает количество мелких и мельчайших частиц и на станции № 23 (глубина 100 м) появляется заметное количество диатомовых водорослей. На островном цоколе Исландии состав взвеси меняется: количество частиц 5—1 μ уменьшается (23,3; 27,6%), соответственно увеличивается роль мельчайшей фракции (75,0; 71,7%). Взвесь обогащается обломками водорослей и угловатыми минеральными зернами. Изменение состава взвеси свидетельствует о поступлении иных струй, обогащенных мельчайшими частицами, т. е. прошедшими длинный путь от источника ее поступления. Это отражает, очевидно, приток прибрежных вод Исландии и холодных струй из Гренландского моря.

Рис. 1. Типы взвеси: *1* — атлантическая поверхностная, *2* — атлантическая глубинная, *3* — прибрежная, *4* — смешанный тип на банке Роккол и в восточном желобе, *5* — смешанный тип с примесью холодноводных компонентов, *6* — смешанная взвесь на мелководье Фарерских островов, *7* — смешанная взвесь на склоне Исландии

По разрезу Исландия — Гебридские острова в отроге глубоководной котловины, ограниченной с запада хр. Рейкьянес, где воды течения Ирмингера смешиваются с водами иного происхождения, взвесь сохраняет тот же смешанный характер — атлантический с примесью холодноводных компонентов. Количество частиц на предварительном фильтре здесь колеблется от 16 до 30, колебания фракции 5—1 μ 18,8—25,2%. В составе взвеси здесь имеется небольшое количество органического детрита, водорослевые клетки, карбонатные остатки, в том числе глобигерины и немного кокколитов, изредка остатки радиолярий, яйца копепод, немного минеральных зерен. Соленость поверхностного слоя воды здесь очень постоянна (35,32‰), температура постепенно повышается с удалением от Исландии.

Далее к востоку, в районе банки Роккол и примыкающих к ней с запада возвышенностей, на глубинах 1080—1480 м в воде с повышенной соленостью (35,38—35,40‰) и температурой 10,1—10,6°, т. е. в воде, явно происходящей из Атлантического течения, встречена взвесь очень своеобразного механического состава с количеством частиц 5—1 μ 13,4; 13,8 и 15,5%; меньше 1 μ—83,8; 84,9; 85,% Количество частиц на предварительном фильтре (10 и 14) также соответствует особенностям атлантической воды и несколько повышается у склона подводной возвышенности Джордж Блай (до 28). По качественному составу взвесь однородна, с преобладанием карбонатных осколков, глобигерин и отдельных камер, кокколитов, а также с редкими диатомовыми водорослями и отдельными водорослевыми клетками. Все это свидетельствует о том, что вода Атлантического течения здесь находится в относительно неподвижном состоянии, вследствие чего происходит выпадение более крупных компонентов взвеси и относительное обогащение ее мельчайшими частицами*. Этот тип взвеси (рис. 1) связан с выходом на поверхность более глубоких слоев атлантической воды (рис. 2) с относительно меньшим содержанием кислорода.

В отличие от шельфа Исландии, взвесь в районе банки Роккол и на шельфе Великобритании, носящая также смешанный характер, имеет значитель-

* Выделение данного типа взвеси по ее особенностям было сделано независимо от данных гидрологического и гидрохимического отрядов и нашло в них позднее блестящее подтверждение, так как совпало с участком подъема глубинных вод вдоль западного склона Фарерской возвышенности.

о более разнообразный качественный состав. Здесь наряду с атлантическими рбонатными компонентами встречены диатомовые и другие водоросли, ногочисленные остатки зоопланктона, минеральные компоненты, в част- сти коричневые пластинки биотита (?) и местами мелкие кварцевые зерна, точником которых, очевидно, являются метаморфические породы прилега- щих островов. Очень близкий характер носит также взвесь у Фарерских тровов, где в ее составе встречены значительное количество диатомовых одорослей, в том числе Rhizosolenia, Coscinodiscus, остатки ракообразных,

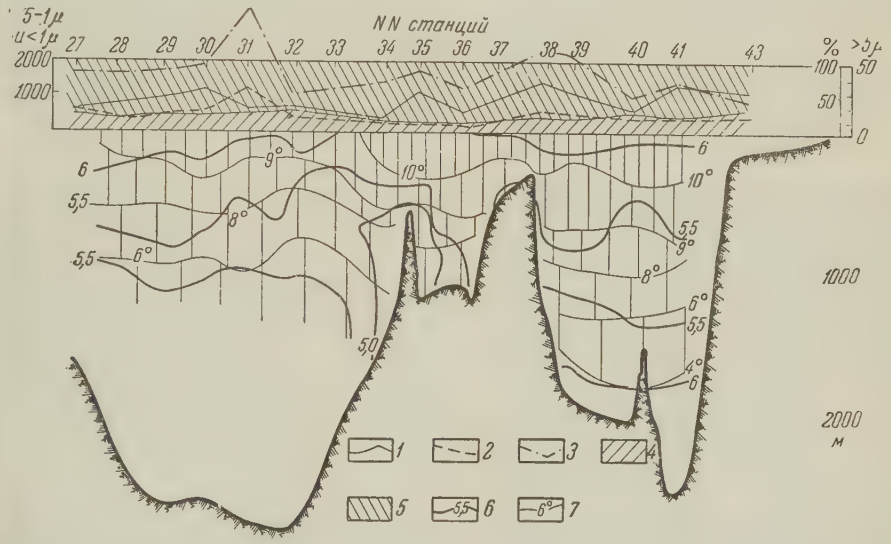


Рис. 2. Изменения количества и механического состава взвеси по разрезу хр. Рейкьянес — шельф Британских островов. *1 — 3* — абсолютное количество частиц: *1* — частицы > 5μ, *2* — 5 — 1 μ, *3* — <1 μ; *4* и *5* — процентное содержание частиц: *4* — 5 — 1 μ, *5* — <1 μ; *6* — кислород (см³/л); *7* — температура воды (°С)

йца копепод, зеленые клетки Halosphaera, а также биотит и черные ми- неральные зерна. В связи с близостью берега количество частиц на предва- рительном фильтре здесь повышено, например на глубине 405 м до 42. Механический состав взвеси отражает ее смешанный характер (19,2 и 23,6% ракции 5—1 μ).

На разрезе Фарерские острова — Шотландские острова в струе Атланти- ческого течения, прижимающейся здесь к восточному склону, встречена типичная атлантическая взвесь (15 частиц на предварительном фильтре). Состав взвеси разнообразный: диатомовые водоросли, глобигерины, изредка радиолярии, перидинеи (Ceratium), яйца копепод, зеленые клетки (Halo- phaera)*, а из минеральных компонентов— биотит (?), кварц, землистые чер- ные зерна, а также органический детрит.

Дробное выделение взвешенных веществ и изучение их микроскопиче- кого состава дает возможность устанавливать происхождение водных масс даже отдельных струй. Преимуществом этого метода является потребность малых количествах воды, а также немедленное получение результатов, то может быть использовано при гидрологических исследованиях непосред- твенно в экспедиции.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
3 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА[1]

[1] М. В. Кленова, Тр. Гос. океанографич. инст., М., 1952. [2] А. П. Лиц ын, Тр. Инст. океанол. АН СССР. в. 19, М., 1956.

* Пользуюсь случаем поблагодарить проф. В. А. Яшнова за любезное определение характера планктонных компонентов взвеси.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ЦИТОЛОГИЯ

Т. Ф. ПОЛЯКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЫЛЬЦЕВЫХ ЗЕРЕН У ТРАДЕСКАНЦИИ

(*Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 10 II 1959*)

После того, как Шабадашом ([1]) и Хочкисом ([2]) была предложена новая, более совершенная, методика обнаружения полисахаридов в животных и растительных тканях, стали появляться работы, посвященные выявлению и поведению полисахаридов на различных этапах жизнедеятельности клетки. Однако все эти работы проводились исключительно на животных объектах ([3–6]) и, насколько нам известно, совершенно не коснулись растений, в том числе и покрытосеменных. В настоящей работе делается первая попытка в этом направлении. Основной задачей ее является исследование динамики накопления полисахаридов в процессе созревания пыльцевых зерен у традесканции при помощи методики Шабадаша — Хочкиса.

Материал и методика. Объектом для настоящего исследования послужили пыльники двух видов Tradescantia — T. blossfeldiana и T. fluminensis. В качестве фиксатора был взят фиксатор Карнуа (6 : 3 : 1). Материал обычным путем доводился до парафина. Срезы делались толщиной в 6 μ. Препараты обрабатывались по Шабадашу — Хочкису (перйодистая кислота 15 мин., проточная вода 10 мин., споласкивание дистиллированной водой и 1 *N* HCl, реактив Шиффа 15 мин., сернистые воды I, II, III по 5 мин., проточная вода 10 мин.) и заключались в канадский бальзам. Одновременно с опытными препаратами ставились контрольные в двух сериях: 1) препараты помещались в реактив Шиффа без обработки перйодатом; 2) перед обработкой препаратов по Шабадашу — Хочкису они обрабатывались птиалином при 38° в течение 45—60 мин.

Для определения стадий развития пыльцевого зерна часть срезов пыльников, обрабатываемых на полисахариды, окрашивалась различными красителями (железный гематоксилин Гейденгайна, метиловый зеленый— пиронин, реакция Фельгена) Все микрофотографии сделаны без фильтра при увеличении микроскопа Апо-90 × 10.

Результаты. Обработка препаратов по Шабадашу — Хочкису показала, что в пыльцевых зернах Tradescantia полисахариды находятся в виде гранул и в диффузном состоянии. Гранулы появляются преимущественно на более поздних стадиях развития. В одноядерных пыльцевых зернах у T. blossfeldiana гранул полисахаридов нет; у T. fluminensis в цитоплазме имеются мелкие единичные гранулы. Цитоплазма и ядро пыльцевых зерен обоих видов окрашиваются диффузно в бледно-розовый цвет, окраска цитоплазмы несколько сильнее. Ярко окрашиваются оболочки пыльцевых зерен, на поверхности которых располагаются наиболее крупные гранулы полисахаридов. Небольшое количество мелких гранул полисахаридов находится также между пыльцевыми зернами (рис. 1 *а*). После обработки срезов птиалином гранулы полисахаридов растворяются, остается лишь диффузное окрашивание, которое сохраняется также в пыльцевых зернах. В молодых двуядерных пыльцевых зернах, где генеративная клетка имеет линзообразную форму и плотно прилегает к стенке пыльцевого зерна, у T. bloss-

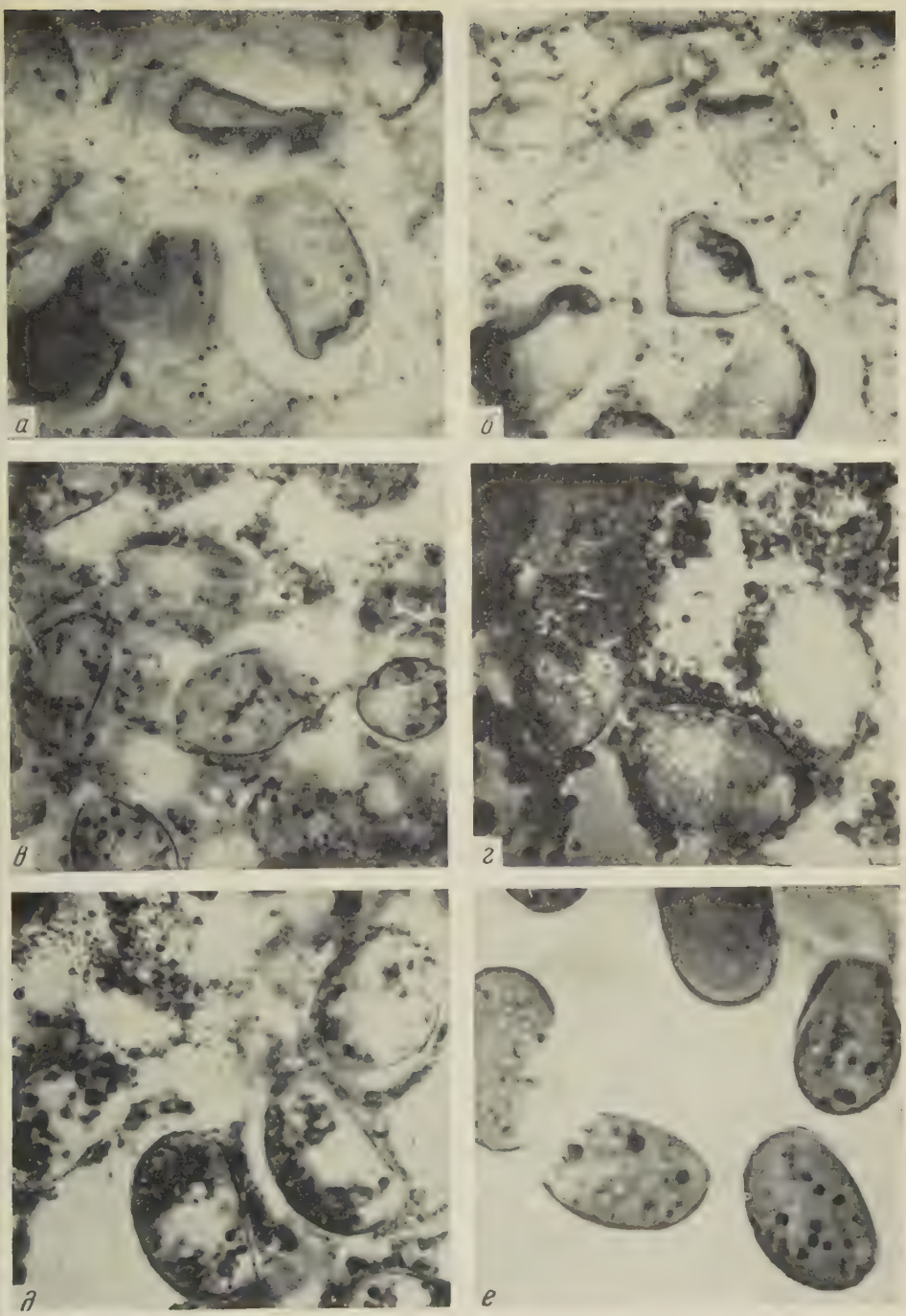


Рис. *1*. Полисахариды в пыльниках традесканции. Фиксация смесью Карнуа, обработка по Шабадашу — Хочкису. *а* — единичные гранулы полисахаридов в одноядерных пыльцевых зернах и небольшое количество мелких гранул между пыльцевыми зернами у T. fluminensis; *б* — увеличение количества гранул между пыльцевыми зернами у T. fluminensis; пыльцевые зерна двуядерны, генеративная клетка линзообразной формы; *в* — накопление гранул полисахаридов в пыльцевых зернах у T. fluminensis; заметна тенденция группировки наружных полисахаридов у оболочек пыльцевых зерен (генеративная клетка округлой формы; на микрофото она не видна), *г* — пыльцевые зерна T. blossfeldiana на той же стадии развития; в пыльцевых зернах гранул полисахаридов нет, они располагаются только между пыльцевыми зернами и группируются у их оболочек; гранулы значительно крупнее, чем у T. fluminensis; *д* — дальнейшее увеличение кслиества полисахаридов в пыльцевых зернах и продолжающаяся группировка их вокруг оболочек последних у T. fluminensis (генеративная клетка начинает удлиняться, на микрофото ее не видно); *е* — гранулы полисахаридов в пыльцевых зернах перед распусканием цветка и исчезновение гранул между пыльцевыми зернами у T.fluminehsis

eldiana гранул полисахаридов нет, у T. fluminensis количество гранул несколько увеличивается. Располагаются они в цитоплазме вегетативной клетки. Наблюдается диффузное бледно-розовое окрашивание вегетативной и генеративной клеток, более яркое у последней. Несколько интенсивнее окрашивается оболочка генеративной клетки и наиболее резко — оболочка пыльцевого зерна. Слабее всего окрашено вегетативное ядро. Между пыльцевыми зернами количество гранул полисахаридов возрастает, а сами гранулы становятся крупнее (рис. 1 *б*). Встречаются гранулы разных размеров: мелкие, средние и крупные. У T. fluminensis величина гранул более однотипна, чем у T. blossfeldiana. После обработки срезов птиалином гранулы полисахаридов как в пыльцевых зернах, так и между ними растворяются, но диффузное окрашивание сохраняется. Когда генеративная клетка округляется и отходит от стенки, в пыльцевых зернах T. blossfeldiana гранул полисахаридов еще нет, у T. fluminensis количество гранул несколько увеличивается. Они располагаются преимущественно на полюсах пыльцевого зерна. Срединная часть пыльцевого зерна, в которой находится вегетативное ядро, почти свободна от гранул полисахаридов (рис. 1 *в*). Диффузное окрашивание обеих клеток пыльцевого зерна несколько усиливается, и сохраняется более интенсивная окраска генеративной клетки. По-прежнему наиболее бледно окрашено вегетативное ядро. Количество гранул вне пыльцевых зерен увеличивается, они заполняют почти все свободные промежутки между ними. Наблюдается тенденция скопления гранул около оболочек пыльцевых зерен. Поведение полисахаридов в тот момент, когда генеративная клетка начинает удлиняться, прослежено только у T. fluminensis. Внутри пыльцевых зерен наблюдается дальнейшее увеличение количества гранул полисахаридов, которые становятся заметно крупнее. По-прежнему наиболее бедны полисахаридами срединные участки пыльцевых зерен. Одновременно с этим число гранул полисахаридов, расположенных между пыльцевыми зернами, уменьшается, форма их становится неправильной, они слипаются друг с другом. Более отчетливой становится локализация гранул вокруг пыльцевых зерен. Часто гранулы так тесно прилегают к их оболочке, что образуют как бы еще одну вторичную оболочку. Между пыльцевыми зернами появляются участки, свободные от полисахаридов (рис. 1 *д*). Обработка срезов птиалином приводит, как и раньше, к растворению гранул полисахаридов как в пыльцевых зернах, так и между ними, — остается только диффузное окрашивание. В двуядерных пыльцевых зернах, перед распусканием цветка, когда формирование генеративной клетки уже закончено и она принимает серповидную форму, заметно усиливается общее диффузное окрашивание пыльцевых зерен. В последних четко выделяются округлые гранулы полисахаридов, которые располагаются несколько равномернее, чем раньше. Гранулы полисахаридов, расположенные между пыльцевыми зернами, исчезают (рис. 1 *е*). При обработке срезов на полисахариды с выключением перйодата окрашивания срезов не наблюдается. Для выяснения природы полисахаридов препараты обрабатывались раствором Люголя. При этом гранулы полисахаридов, находящиеся в пыльцевых зернах, окрашивались в сине-лиловый цвет, гранулы же, лежащие между пыльцевыми зернами, оставались бесцветными.

Результаты проведенных обработок препаратов дают основание заключить, что гранулы полисахаридов, располагающиеся в пыльцевых зернах, представляют собой крахмал. Какого рода полисахариды находятся между пыльцевыми зернами, трудно сказать. То обстоятельство, что они не окрашиваются при обработке срезов раствором Люголя, ставит под сомнение вхождение в их состав крахмала. Не исключено, однако, что окрашивание здесь имеет место, но оно настолько бледно вследствие небольших размеров гранул, что остается незаметным для глаза. За счет внеклеточных полисахаридов или продуктов их превращения происходит, вероятно, образование крахмала в пыльцевых зернах традесканции. Диффузное окрашивание пыльцевых зерен, наблюдающееся на всех стадиях развития, возможно, объясняет-

ся наличием в них птиалиноустойчивых мукополисахаридов. Генеративная клетка несколько богаче, чем вегетативная; наименьшее количество этих соединений содержится в вегетативном ядре. В процессе формирования пыльцевого зерна количество мукополисахаридов увеличивается. Как крахмал, так и мукополисахариды являются, по-видимому, тем основным энергетическим источником, за счет которого происходит прорастание пыльцевых зерен у традесканции.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
9 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Шабадаш, Изв. АН СССР, сер. биол., **6**, 745 (1947). [2] R. D. Hotchkiss, Arch. Biochem., **16**, 131 (1948) [3] L. Monne, D. B. Slautterback, Exp. Cell. Res., **1**, 3, 477 (1950). [4] J. Immers, Exp. Cell. Res., **12**, 1, 145 (1957). [5] H. Stich, Chromosoma, **6**, 3, 199 (1954). [6] П. В. Макаров, ДАН, **120**, № 2, 412 (1958).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГИСТОЛОГИЯ

И. Ш. ВАЙСМАН

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИМПАТИЧЕСКИХ ГАНГЛИЯХ ПРИ ТРАВМЕ СПИННОГО МОЗГА

(*Представлено академиком Н. Н. Аничковым 16 IV 1959*)

Травма спинного мозга относится к наиболее сложным разделам травмато гии и вызывает резкие расстройства со стороны вегетативной нервной стемы, а также внутренних органов. Морфологически этот вопрос изучен айне недостаточно, и не только нет систематических исследований зави имости тяжести и распространенности изменений в симпатических ганглиях характера спинальной травмы, но даже плохо известны изменения на тяжении спинного мозга, имеющие решающее значение для развивающих на периферии патологических процессов. Довольно подробно изучены лько изменения в спинном мозге непосредственно на месте травмы или изи ее ([2,3,6,8,11,13,17,18]). Даже в наиболее полных современных монографиях патоморфологии периферической вегетативной нервной системы, в част сти симпатических ганглиев, отсутствуют данные об изменениях в них при авматическом повреждении спинного мозга ([5,14–16]). Вместе с тем в происхо ении и развитии осложнений спинальной травмы большое значение имеют стройства трофики органов и тканей, в генезе которых участие вегета вной нервной системы не вызывает сомнений ([7,9,10]).

В настоящей работе приводятся результаты морфологического исследо ния ганглиев пограничных симпатических стволов и солнечного сплете я в сопоставлении с изменениями в спинном мозге, возникающими при личных видах травмы последнего. Опыты проведены на 29 собаках и взрослых кроликах.

Травма спинного мозга наносилась в нескольких вариантах на уровне —V грудных сегментов под морфийно-эфирным наркозом с соблюдением авил асептики. Спинной мозг обнажался ламинэктомией III—V грудных звонков. Животные пали или были убиты в различные сроки от 2 до дней после травмы. Нервная система исследовалась при помощи совре нных общих и спинальных нейрогистологических методик (Ниссль, халь — Фаворский, Бильшовский, Грос—Лаврентьев, Кампос и др.) по еме, предложенной Б. С. Дойниковым ([1,4]).

В 4 опытах после продольного вскрытия твердой мозговой оболочки оизводилась при помощи гладкого и остро отточенного лезвия бритвы лная поперечная перерезка спинного мозга. При такой щадящей «глад й» перерезке зона травматической дегенерации занимает небольшой уча ок в пределах одного сегмента. Наиболее отчетливые некробиотические, а кже обратимые изменения нервных клеток типа «острого набухания» и ервичного раздражения» обнаруживаются только в центральных отделах задних рогах серого вещества почти исключительно в сегментах, находя ихся вблизи места травмы. Изменения типа первичного раздражения редка встречаются в этих же отделах нижнегрудных сегментов, а в шейном поясничном утолщении они уже отсутствуют.

При этом виде травмы в пограничных симпатических стволах только в нглиях, непосредственно связанных анатомически с травмированной об стью спинного мозга, и несколько чаще в солнечном сплетении отмечаются

небольшие изменения нервных клеток, выражающиеся в умеренном набуха
нии клеточных тел, перинуклеарном хроматолизе и изредка в смещении ядра
на периферию. Эти изменения, вероятно, не вызывают существенных нару
шений в функциональной деятельности симпатических ганглиев.

В 14 опытах травма наносилась тупым разминанием спинного мозга чере
неповрежденные мозговые оболочки, в результате чего не только возникает
обширный участок разрушения на месте травмы, но миэломаляции и крово
излияния далеко распространяются в каудальном и в меньшей степени в
краниальном направлениях, сопровождаясь тяжелыми некробиотическими
изменениями нервных клеток почти на всем протяжении грудного и шейного
отделов спинного мозга. При разминании спинного мозга часть грудного
отдела, где расположены спинальные симпатические центры, разрушается
в момент травмы. По мере удлинения срока жизни животных после опера
ции, в сохранившихся нервных клетках боковых рогов, как и в других участ
ках серого вещества грудного отдела нарастают тяжелые некробиотические
необратимые изменения. Соответственно, в ганглиях пограничных симпати
ческих стволов, и особенно солнечного сплетения, изменения нервных
клеток выражены более резко, и в более поздние сроки (до 12 дней) в
них наблюдаются постепенно нарастающие процессы разжижения (рис. 1).

В 10 опытах произведена грубая поперечная перерезка спинного мозга
вместе с мозговыми оболочками, пилящими движениями скальпеля. В ре
зультате такой перерезки спинного мозга происходит расхождение каудаль
ного и краниального отрезков, а в образовавшемся дефекте возникает обшир
ная гематома. Данный вид травмы оказался наиболее тяжелым, и большин
ство животных пало в течение 4—7 дней после операции от профузных крово
течений в полость желудка. Вместе с тем зона некроза и травматической
дегенерации в спинном мозге после грубой перерезки занимает по краям
каждой культи только около одного сегмента. Тяжелые некробиотические
изменения и гибель нервных клеток обнаруживаются на небольшом протя
жении в обе стороны от места травмы и изредка в центральных отделах серого
вещества в более отдаленных от уровня перерезки сегментах. На всем про
тяжении спинного мозга, включая поясничный и шейный отделы, имеются
распространенные, но обратимого характера изменения типа «острого набу
хания» и «первичного раздражения» и т. п. В нервных клетках боковых ро
гов развиваются отчетливые патологические изменения, однако носящие
также обратимый характер (рис. 2). В этих экспериментах в многочислен
ных группах нервных клеток симпатических ганглиев обнаружены распро
страненные изменения, выражающиеся в набухании их тел, в резком хрома
толизе, краевом сдвиге ядра.

Более тяжелые изменения с пикнозом ядер или вакуолизацией клеточ
ного тела, характерные для «тяжелого заболевания» нервных клеток, бывают
редко. Таким образом, в этой группе опытов тяжелые поражения нервных
клеток симпатических ганглиев носят ограниченный характер, а преобла
дают весьма распространенные обратимые изменения, которые, по всей веро
ятности, сопровождаются нарушениями в нормальной функциональной дея
тельности соответствующих ганглиев.

При сопоставлении гистоморфологических изменений спинного мозга
в частности его симпатических ядер в боковых рогах, и периферических
отделов симпатической нервной системы в оценке генеза поражений симпа
тических ганглиев необходима сугубая осторожность, так как речь идет о
трансневрональных изменениях по отношению к первому неврону, располо
женному в спинном мозге. Тем не менее, наши данные свидетельствуют о
том, что после травмы с анатомическим перерывом спинного мозга в харак
тере изменений, возникающих в нем самом (в частности, в спинальных сим
патических центрах), с одной стороны, и в периферических симпатических
ганглиях, с другой, имеется определенное соответствие.

Во всех вариантах опытов анатомический перерыв спинного мозга,
следовательно, и выключение влияний высших отделов центральной нервно

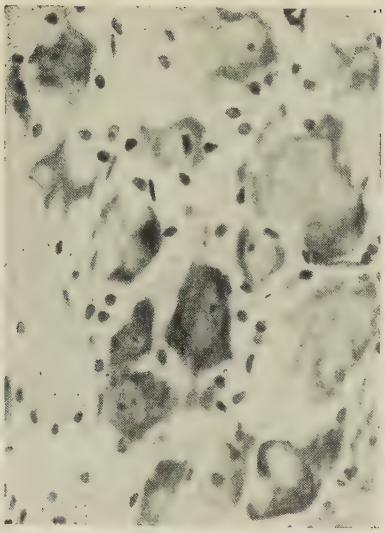


Рис. 1. Тяжелые некробиотические изменения в нервных клетках ганглия солнечного сплетения кролика, павшего через 12 дней после разминания спинного мозга на уровне IV—V грудного сегмента. Методика Ниссля. Ок. 10, об. 40×

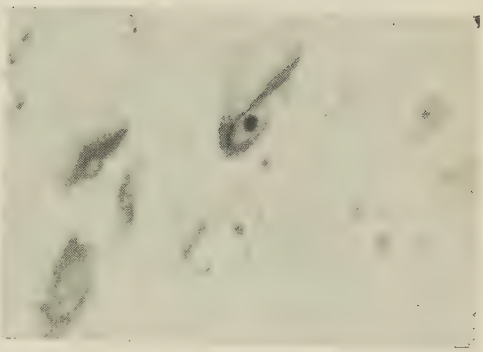


Рис. 2. Хроматолиз, резкий краевой сдвиг ядра в нервных клетках бокового рога спинного мозга на уровне VII грудного сегмента собаки, павшей через 4 дня после грубой перерезки спиного мозга (вместе с мозговыми оболочками) между IV и V грудными сегментами. Методика Ниссля. Ок. 10, об. 40 ×

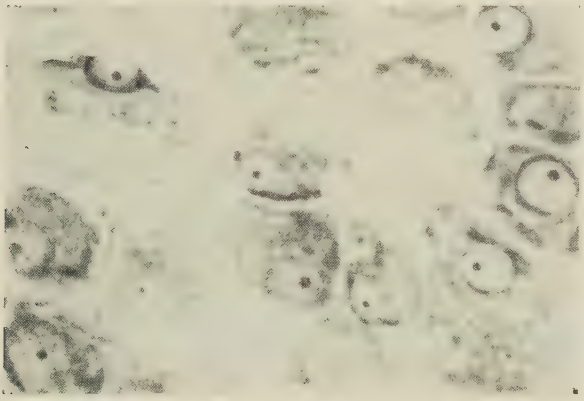


Рис. 3. Огрубение, увеличение объема и усиление окрашиваемости глыбок хроматофильного вещества в нервных клетках ганглия солнечного сплетения собаки, убитой через 6 дней после грубой перерезки спинного мозга между IV и V грудными сегментами с удалением каудального отрезка. Методика Ниссля. Ок. 10, об. 40×

стемы на периферические симпатические ганглии происходит одинаково лно. Однако в различных сериях опытов развиваются неодинаковые изме- ния нервных клеток, связей между ними и т. п. на протяжении спинного зга, особенно в его каудальном отделе, с которыми предположительно жно было связать различия изменений в симпатических ганглиях.

Для проверки правильности этого предположения в 11 опытах кроме минэктомии III—V грудных позвонков производилась также трепанация естцового канала у основания крестца. После грубой поперечной перерез- спинного мозга вместе с мозговыми оболочками между IV и V грудными гментами и вскрытия твердой оболочки в крестцовом отделе каудальный резок его удалялся полностью интрадуральным продвижением металли- ского стержня, введенного через отверстие в грудном отделе позвоночного нала. При этой операции морфологические изменения в месте травмы, также в непосредственно прилегающих к нему участках краниального резка спинного мозга в общем совпадают с изменениями, описанными при убой перерезке спинного мозга с расхождением его концов. Изменения рвных клеток на протяжении верхних грудных и шейных сегментов также нотипны, но выражены слабее и наблюдаются в несколько меньшем числе.

После удаления каудального отрезка спинного мозга в ганглиях погра- чных симпатических стволов и солнечного сплетения вместо распространен- х обратимого характера изменений нервных клеток имеется отчетливое еличение объема и усиление окрашиваемости нисслевских глыбок (рис. 3). и изменения следует расценивать как признак избыточного образования оматофильного вещества в результате повышения функциональной актив- сти нервных клеток, вызванной удалением симпатических центров каудаль- го отрезка спинного мозга. В связи с этим вызывает сомнение встречаю- еся в литературе утверждение ([12]), что при удалении спинного мозга пост- нглионарные элементы дегенерируют и не обладают никакой самостоя- льной функциональной активностью. Только преганглионарные нервные локна, идущие к симпатическим ганглиям из нервных клеток удаленных гментов спинного мозга, дегенерируют и гибнут.

В 7 дополнительных опытах после ламинэктомии III —V грудных по- нков при одновременной перерезке спинного мозга вместе с мозговыми олочками или разминании его производилась щадящая поперечная еререзка в нижележащем сегменте; изменения в периферических симпати- ских ганглиях в основном были такими же, как при щадящей «гладкой» еререзке спинного мозга.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Хирургическая клиника
Пермской областной клинической больницы

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. А. Акимов, В. В. Семенова-Тян-Шанская, Арх. патол., **15**, 5, 82 (1953). [2] Н. Н. Бурденко, Zs. Neurol. u. Psychol., **148**, 343 (1933). . И. Гейманович, Н. А. Золотова, Тр. Украинск. психоневр. инст., **14** 5). [4] Б. С. Дойников, Избр. тр. по нейроморфологии и невропатологии, М., 5. [5] Ю. М. Жаботинский, Нормальная и патологическая морфология вегета- ных ганглиев, М., 1953. [6] И. Г. Матульский, Тр. Всероссийск. научно-практ. фер. нейрохирургов, Л., 1954. [7] О. В. Николаев, Вопр. нейрохирургии, **9**, . 36 (1945). [8] Т. Л. Сопова, Развитие комплекса патологических изменений ор- ов таза при разрушении спинного мозга, Кандидатская диссертация, Л., 1953. [9] Х. Г. дос, Травматические повреждения и огнестрельные ранения нервной системы, Ир- ск, 1943. [10] В. К. Хорошко, Клин. мед., **16**, № 4—5, 441 (1938). [11] Л. А. Яков- в а, Процессы регенерации и репарации в спинном мозге при травме, Кандидатская сертация, Л., 1951. [12] L. Dumont, J. Cier, A. Pfister, Acta anat., **31**, 3, 425 (1957). [13] H. Eichhorst, B. Naunyn, Arch. exp. Pathol., **2**, H. 1, 225 4). [14] F. Feyrter, Über die Pathologie der vegetativen nervösen Peripherie, n, 1951. [15] E. Herzog, Handb. d. spez. pathol. Anat. u. Histol., **13**, 5, 1955. [16] A. ntz, The Autonomic Nervous System, Philadelphia, 1947. [17] P. Schiefferde- e r, Virch. Arch., **67**, H. 4, 542 (1876). [18] H. Stroebe, Ziegler's Beiträge, **15**, H. 2, (1894).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕНЕТИКА

М. КЛЮЧАРЕВА

РАЗВИТИЕ ХРОМОСОМ В ЗИГОТЕ ЯЧМЕНЯ ПАЛЛИДУМ 17

(*Представлено академиком Т. Д. Лысенко 28 I 1959*)

На растительных и животных объектах довольно подробно изучено де ление клеток путем митоза. Имеется прекрасный польский фильм, сделан ный супругами Андреем и Людвигой Баерами. В этом фильме, снятом с жи вых размножающихся клеток эндосперма, хорошо показано возникновени хромосом в ядре при его делении и исчезновение их в интеркинетическо ядре. Ядрышки, наоборот, во время появления хромосом лопаются и исче зают, а в дочерних ядрах появляются заново.

В литературе описано слияние яйцеклетки со спермием и образовани второго ядрышка. По данным некоторых исследователей, ядрышки могу сливаться ([3]). Дальнейшая судьба ядрышек не прослежена. Не прослежен сам процесс образования хромосом в зиготе. Обычно после образования вто рого ядрышка эмбриологи рисуют метафазную пластинку, в редких случая профазу ([2,5,6]).

В настоящей статье мы излагаем данные о процессе накопления дез оксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и развитии хромосом в инициально клетке — зиготе.

Для исследования был взят ячмень сорта Паллидум 17. Цветки фиксиро вали при их естественном опылении и оплодотворении.

У ячменя процесс растворения спермия в ядре яйцеклетки и образовани отцовского ядрышка имеет некоторые свои особенности, поэтому мы остано вимся несколько подробнее на этом вопросе.

Известно, что яйцеклетка перед оплодотворением не дает положительно реакции на ДНК. Спермий, наоборот, прекрасно окрашивается по Фельг ну. После проникновения спермия в ядро яйцеклетки он претерпевает су щественные изменения. Его тело из гомогенного или несколько пористо делается похожим на клубок, состоящий из густо сплетенных бусиновидны нитей. Меняется и форма тела — она становится более удлиненной, серп видной, тело делается рыхлым. Нити спермия постепенно расползаютс расплетаются и образуют в ядре яйцеклетки небольшой участок хроматин вой сеточки (рис. 1 *а*, *б*). Затем хроматиновая сеточка, все более разрыхляяс расплывается по ядру. В этой сеточке появляется отцовское ядрышко (ри 1 *в*). Как вновь возникшее, так и материнское ядрышки не дают положител ной реакции на ДНК. По Фельгену с подкраской лихтгрюном они окраш ваются только в зеленый цвет. Тело молодых ядрышек гомогенное. В цент располагается одна крупная или несколько мелких вакуолей (рис. 1 Наше внимание привлекло то обстоятельство, что ядрышки, которые до эт го окрашивались в зеленый цвет, на несколько более поздней фазе развит зиготы вдруг стали розовыми, а затем и лилово-красными. Дальнейшее из чение показало, что реакцию на ДНК в ядрышке дает не все его тело, а то кие нити, возникшие в нем. В ядрышке никаких нитей, дающих положител ную реакцию на ДНК, до этого не было. Вначале нити окрашиваются в сл бо-розовый цвет, затем, по мере развития, они дают все более яркую окрас Тонкие, бледные нити ядрышек постепенно накапливают ДНК, утолщаютс

корачиваются и развиваются в хромосомы (рис. 2 *а*). Нити ядрышка могут льно удлиняться и пускать ответвления в глубь старого ядра, т. е. ыходить за пределы ядрышка, однако не покидая его (рис. 2 *б*). По ере развития нити укорачиваются, возвращаются в ядрышко и там об-вуют хромосомы. Вновь возникшие хромосомные наборы в конечном ито-располагаются в пределах ядрышек и, если посмотреть такой препарат ри малом увеличении (ок. 10, об. 8×), то можно видеть яйцеклетку с ядром двумя лилово-красными ядрышками, и только при более сильном увеличе-ии (15 × 90) можно различить в ядрышках хроматиновую нить. После бразования хромосом оба на-бора смешиваются и образуют дно метафазное ядро.

В ядре зиготы еще долго огут быть видны остатки пермия в виде разорванных усиновидных нитей или от-ельных глыбок, разбросан-ых по ядру. До возникно-ения в ядрышках хромати-овых нитей в ядре зиготы меется в основном только ДНК спермия. Ко времени ормирования хромосом ДНК пермия расходуется и исче-ает полностью. Исчезают к тому времени и оболочки дра и ядрышка. Хромосомы ежат в гомогенной светлой кариоплазме.

Рис. 1. Ядра яйцеклеток (окраска по Фельгену). *а* — в ядре яйцеклетки материнское ядрышко с вновь возникшими тонкими нитями; рядом спермий, его бусиновидная нить разрыхляется (30—60 мин. после опыления); *б* — в ядре материнское ядрышко с нитями; спермий более разрыхлен; глыбки ДНК спермия расплываются по ядру; среди нитей спермия появляется маленькое ядрышко (1—2 часа после опыления); *в* — нити в материнском ядрышке вырисовываются более четко; среди бусиновидных нитей спермия уже хорошо видно отцовское ядрышко (1—2 часа после опыления); *г* — в ядре два ядрышка и остатки глыбок и нитей ДНК спермия (2—3 часа после опыления)

Процесс развития хромо-сом описан для случаев, когда ядрышки оставались несли-вшимися и формирование хро-мосомных наборов шло в каждом ядрышке отдельно (рис. 2 *в*). Но если ядрышки вскоре после образования от-цовского сливаются и обра-зуют одно крупное, то разви-тие хромосом идет несколько по-иному. Нити в этом случае развиваются не в двух, а в од-ном ядрышке, и хромосомный комплекс ядрышка содержит не гаплоидный, а диплоидный набор хромосом (рис. 2 *г*). Точно так же идет развитие хромосом и тогда, когда спермий, проникнув в ядро яйцеклетки, сливается непо-средственно с материнским ядрышком и растворяется в нем. Это явление обнаружено нами впервые на ячмене (рис. 3). В зиготе после слияния спермия с материнским ядрышком оказывается уже только одно крупное ядрышко, образования же второго — отцовского — не происходит вовсе.

Таким образом, если в зиготе имеется одно ядрышко, появившееся в результате слияния отцовского и материнского или в результате слияния спермия с материнским ядрышком, развитие хромосом происходит так же, как и в случае, если ядрышки не сливаются. Разница состоит лишь в том, что в первом варианте нити развиваются в обоих ядрышках с образованием двух хромосомных наборов, которые объединяются в метафазном ядре (рис. 4), а во втором варианте развитие хромосом идет в одном с образованием диплоидного их набора.

Полученный нами фактический материал позволяет проследить путь об-

разования хромосом в зиготе. Путь этот, как видим, существенно отличается от пути образования хромосом при обычном митотическом делении клеток. Во время профазы митотического деления хроматиновые нити возникают в ядре, но не в ядрышках. Бесспорно, что хроматиновая нить в ядрышках зиготы еще никем не была обнаружена. Есть работы, указывающие на превращение ядрышка в ядро нитей, дающих реакцию на ДНК, в этих ядрышках обнаружено не было (7). Встает вопрос, можно ли подобные образования в зиготе называть ядрышками. Фактически это зачатки ядер. В самом деле, можно ли считать их ядрышками, если в них развивается хроматиновая сеть, а затем хромосомы новых ядер. Мы полагаем, что эти образования зиготы, которые в ботанической литературе называются ядрышками, по существу своему являются такими же образованиями, как пронуклеусы, т. е. предъядрия в оплодотворенных яйцеклетках животных. И пронуклеусы, и ядрышки зиготы ячменя дают впоследствии начало новым ядрам. Есть при этом указания в литературе, что пронуклеусы также могут образовывать хромосомные комплексы до их слияния ([1], [4]). Метафазная пластинка образуется после слияния хромосомных наборов мужского и женского пронуклеусов.

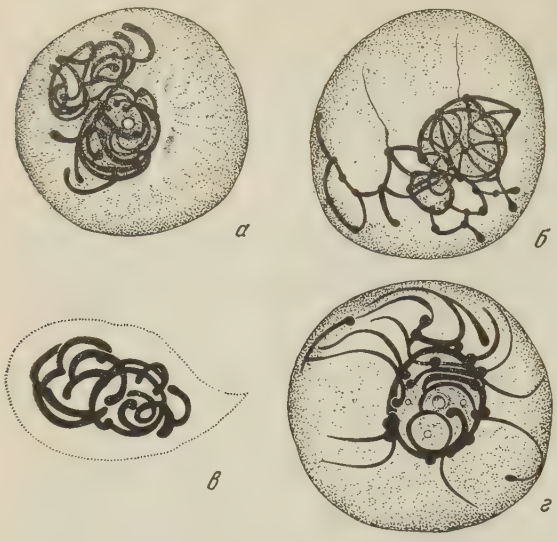


Рис. 2. Ядро зиготы (окраска по Фельгену). *а* — в ядрах вырисовываются хромосомные наборы; в одном из ядрышек оболочка растворилась, и хромосомный набор лежит в старом ядре (4—6 час. после опыления); *б* — формирование хромосомных наборов в ядрышках; нити вышли за пределы ядрышек (5—7 час. после опыления); *в* — в ядрышках формирование хромосом подходит к концу; оболочки ядрышек растворились (6—8 час. после опыления); *г* — формирование хромосом в одном крупном ядрышке зиготы (6—8 час. после опыления)

Рис. 3. Ядро яйцеклетки (окраска по Фельгену). Слияние спермия с ядрышком яйцеклетки (30 — 45 мин. после опыления).

Рис. 4. Формирование метафазной пластинки (окраска по Фельгену). Оболочки ядрышек и ядра растворились (12—14 час. после опыления)

Данные, изложенные в статье, показывают следующее:

1. Отцовские и материнские ядрышки в зиготе являются зачатками новых ядер.

2. В зачатках новых ядер (предъядриях) возникают тонкие нити, способ-
е к накоплению ДНК. По мере накопления ДНК нити ядрышек разви-
ются в хромосомы.

3. Хромосомы в зиготе ячменя являются новообразованиями.

Мы полагаем, что дальнейшие исследования в этой области покажут, что
вообразование хромосом в зиготе закономерно не только для ячменя, но
для других видов растений.

Институт генетики
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. R. Austin, M. W. Bishop, Biol. Rev., **32**, 296 (1957). [2] Г. К. Бенеш
я, Изв. АН АрмССР, **5**, № 7, 23 (1952). [3] Е. Н. Герасимова, Cellule, **42**, 10-
33). [4] П. В. Макаров, Основы цитологии, 1953, стр. 480. [5] Я. С. Модилев-
ий, Бот. журн. АН УССР, № 2, 13 (1953). [6] M. N. Pope, J. Agric. Res., **54**, № 7,
(1937). [7] Б. Н. Райкис, Изв. АН ССР, сер. биол., № 2 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ГЕНЕТИК

Н. А. ТИУНОВА

ГЛЮТЕЛИН СЕМЯН МНОГОЛЕТНЕЙ ПШЕНИЦЫ М-2 И ЕЕ РОДИТЕЛЬСКИХ ФОРМ

(*Представлено академиком Н. В. Цициным 23 III 1959*)

Щелочерастворимый белок пшеницы Лютесценс 329 (Triticum vulgare пырея Agropyrum glaucum и выведенной Н. В. Цициным из этих форм помощью отдаленной гибридизации многолетней пшеницы М-2 ([1]) был по лучен нами методом Осборна (Osborne) ([6]). Остаток муки после извлечени альбумина, глобулина и глиадина экстрагировали 0,2% раствором щелоч и переосаждали разбавленной уксусной кислотой, причем переосаждени белка из щелочного раствора было повторено три раза. Осадок глютелин тщательно промывали растворам спирта различных концентраций (50 60 и 70 об. %) для удаления из пре парата всегда присутствующих в не остатков глиадина. Высушенные за тем ацетоном и обезжиренные эфиро препараты глютелина имели следую щее содержание азота (в процен тах к абсолютно сухому веществу глютенин пшеницы Лютесценс 32 16,13%; глютелин пырея 15,26% глютенин многолетней пшениц М-2 16,25%.

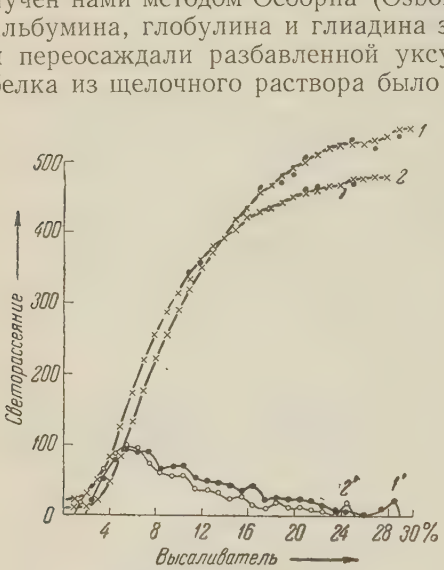


Рис. 1. Кривые высаливания глютенина из зерна многолетней пшеницы М-2 (*1*) и пшеницы Лютесценс 329 (*2*) и производные кривых высаливания (*1'* и *2'*)

Высаливание глютелинов прово дилось так же, как это было описан для глиадинов, за исключением того что в качестве высаливателя был взя 50% от насыщения раствор серно кислого аммония в 0,2% раство аммиака.

На рис. 1 и 2 представлены кр вые высаливания препаратов глютел нов изучаемых форм злаков в зависимости от насыщения $(NH_4)_2SO_4$. Кр вые строили на основании 30, а в случае глютелина пырея — 40 точек с и тервалами между ними в 1% от насыщения.

В отличие от альбуминов и глобулинов, которые начинают высаливать в подобных условиях около ~ 30—40% насыщения сернокислым аммони кривые высаливания глютелинов обнаруживают наибольшее сходство кривой высаливания глиадина, спирторастворимого белка злаков. Д последних двух белков характерно то, что они начинают высаливаться уж при малых концентрациях соли, даже при том высоком значении pH (pH 1 которое дает раствор 0,2% NH_4OH. Но в то время как в случае глиадина п тех же условиях высаливания при насыщении сернокислым аммонием 1% выпадает из раствора уже приблизительно 20% растворенного бел

глютелин начинает высаливаться только при 1—3% сернокислого аммония в среде.

При этом глиадин нацело высаливается из раствора при 12—14% от насыщения, а кривая высаливания глютелина продолжается значительно дальше: для полного высаливания глютелина пшеницы Лютесценс 329 нам потребовалось 25% от насыщения сернокислого аммония в растворе, в случае многолетней пшеницы М-2 26 и 29% в зависимости от концентрации белка, взятой в опытах, и 36% для глюталина пырея.

Воспроизводимость результатов и сходимость параллельных показывают, что данные условия высаливания применимы для глютелинов злаков. Насколько хорошо повторяется характер кривых, видно из сравнения кривых высаливания глютелина многолетней пшеницы М-2, представленных на рис. 1 и 2, *1*, несмотря на то, что они получены в различное время и с различными концентрациями белка.

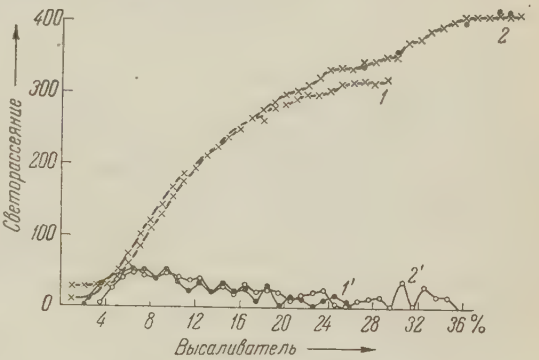


Рис. 2. Кривые высаливания глютелина из зерна многолетней пшеницы М-2 (*1*) и пырея (Agropyrum glaucum) (*2*) и производные кривых высаливания (*1'* и *2'*)

Препараты трех выделенных нами белков различаются количеством трудновысаливаемых фракций. В отличие от глютенина пшеницы Лютесценс 329, препарат белка из многолетней пшеницы М-2 имеет небольшую дополнительную фракцию, высаливающуюся после 25% от насыщения и составляющую 3,4% от всего препарата белка. В свою очередь глютелин пырея содержит, кроме того, еще более трудновысаливающиеся фракции, количество которых от всего высаливающегося белка составляет 19%. Но в основной своей части кривые высаливания (*1* и *2*) на рис. 1 и 2 и, в особенности, их производные (*1'*, *2'*) фактически аналогичны по форме, что служит доказательством отсутствия больших различий в поверхностных свойствах молекул глютенина пшеницы Лютесценс 329, глютелина пырея Agropyrum glaucum и пшенично-пырейного гибрида многолетней пшеницы М-2.

Главный ботанический сад
Академии наук СССР

Поступило
19 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Цицин, Отдаленная гибридизация растений, М., 1954. [2] Н. В. Зеленский, Медичный журн., **23**, в. 6, 18 (1953). [3] В. Л. Кретович, А. А. Бунцель и др., Сборн. Биохимия зерна, № 3, 5 (1956). [4] Н. А. Родионова, ДАН, **114**, № 1, 158 (1957). [5] В. Л. Кретович, Т. И. Смирнова, М. К. Вейнова, Сборн. Биохимия зерна, № 4, 5 (1958). [6] T. B. Osborne, The Proteins of the Wheat Kernels, Washington, 1907.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МИКРОБИОЛОГИЯ

Л. А. ГАЛАНИНА и П. А. АГАТОВ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ СТРЕПТОМИЦИНА ШТАММОМ ЛС-1 ACTINOMYCES STREPTOMYCINI

(*Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 2 IV 1959*)

Для промышленного получения антибиотиков широкое применение получили комплексные среды, имеющие в своем составе сложные органические вещества. Так, производство стрептомицина в настоящее время ведется с использованием соевой муки. Однако для детального изучения процессов обмена веществ продуцента, а также процессов, вскрывающих механизм образования антибиотика, такие среды непригодны. Для этих целей необходимы среды со строго определенным, несложным и легко воспроизводимым составом, содержащие химически индивидуальные соединения. Такими средами являются среды синтетические.

В литературе имеется ряд работ по подбору синтетической среды для продуцента стрептомицина Act. streptomycini, и в частности для его высокопродуктивного промышленного штамма ЛС-1 ([1]). Однако в сравнении с производственными рекомендуемые синтетические среды для штамма ЛС-1 мало эффективны: выход антибиотика остается на довольно низком уровне. Поэтому данный вопрос нельзя считать разрешенным.

Из литературы известно ([3]), что если в регламентной среде для Act. streptomycini штаммов 3 и В-178 заменить кукурузный экстракт некоторыми веществами, в него входящими (инозит, молочная кислота, соли цинка, марганца, железа), а его азотсодержащие вещества — основными аминокислотами (аргинин, гистидин, лизин), то эти штаммы актиномицета хорошо растут и продуцируют стрептомицин.

Произведенная нами проверка пригодности вышеуказанной синтетической среды для культивирования Act. streptomycini штамма ЛС-1 показала, что на этой среде он слабо развивается и слабо продуцирует стрептомицин. Мы решили исходить из других синтетических сред, описанных в литературе для продуцента стрептомицина: I. Среда Северин ([1]): глюкоза 2%; $(NH_4)_2SO_4$ 0,4%; молочная кислота 0,6%; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 1% (или безводный Na_2CO_3 0,35%); KH_2PO_4 0,05%; NaCl 0,2%; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,005%; $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,005%; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,01%; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,001%. II. Среда Фергусона ([5]): декстрин 0,5%; глюкоза 4%; молочнокислый аммоний 0,3%; мочевина 0,05%; NH_4NO_3 0,75%; KH_2PO_4 0,05%; $CaCO_3$ 0,5%; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,025%; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,004%; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,0013%.

Нами были полностью воспроизведены опыты этих авторов, т. е. посевной материал для опытов выращивался на комплексной среде — производственной среде с соевой мукой. После проверки вышеуказанных сред оказалось, что наиболее благоприятной для развития штамма ЛС-1 и синтеза им антибиотика является среда Фергусона, на основании чего она и была взята нами за основу во всех последующих опытах. Однако мы считаем, что производить выращивание посевного материала на комплексной среде и переносить его затем на исследуемую синтетическую среду не совсем правильно. Во-первых, в этом случае мы производим выращивание посевного материала на неопределенных и нестабильных веществах, а во-вторых, при перенесении готового посевного материала в опыт мы вносим в синтетическую среду некоторое, хотя и небольшое, количество этих неопределенных веществ, нарушая тем самым ее стандартность. Исходя из этого, мы проводили выращи-

ание посевного материала на той же самой среде, на которой затем прово-или и опыт.

Так как аминокислоты, по-видимому, благоприятно влияют на развитие ктиномицета, то мы к среде Фергусона решили прибавлять аминокислоты з расчета содержания их азота в среде, равного 0,03%. Общее содержание зота в среде уравнивалось по исходной среде Фергусона. Поэтому увеличе-ие общего азота среды за счет внесения аминокислот компенсировалось аменой молочнокислого аммония молочнокислым натрием. Результаты опы-ов приведены в табл. 1.

Таблица 1

лияние аминокислот, инозита, метионина и витамина B_{12} на рост Act. streptomycini штамма ЛС-1 и образование им стрептомицина

Среда	3 сутки			4 сутки			5 сутки			6 сутки			7 сутки		
	pH	сухой вес мицел., мг/100 мл	стрептомицин, γ/мл	pH	сухой вес мицел., мг/100 мл	стрептомицин, γ/мл	pH	сухой вес мицел., мг/100 мл	стрептомицин, γ/мл	pH	сухой вес мицел., мг/100 мл	стрептомицин, γ/мл	pH	сухой вес мицел., мг/100 мл	стрептомицин, γ/мл
Аминокислоты															
оевая (контроль)	6,53	—	872	7,48	—	2372	7,94	—	1660	—	—	—	—	—	—
ергусона	7,83	255	—	7,29	330	134	6,91	280	159	7,17	205	294	—	—	—
ергусона + аланин	7,90	482	—	7,31	530	374	6,99	527	510	7,08	515	1020	—	—	—
ергусона + основные аминокислоты	7,21	555	919	7,00	565	1212	6,90	612	1652	6,98	532	1972	—	—	—
Инозит															
оевая (контроль)	6,51	—	1066	7,94	—	1312	8,16	—	2148	8,18	—	944	—	—	—
интетическая + основные аминокислоты	—	—	—	7,57	430	800	7,46	527	960	7,38	465	1492	—	—	—
интетическая + основные аминокислоты и инозит	—	—	—	7,41	470	746	7,38	535	1404	7,33	465	2164	—	—	—
Метионин и витамин B_{12}															
интетическая	—	—	—	7,29	620	1228	6,98	650	1768	7,24	607	1888	7,89	—	2132
интетическая + + метионин	—	—	—	7,17	662	1660	7,27	705	1480	7,77	532	1892	7,64	—	2032
интетическая + + витамин B_{12}	—	—	—	7,36	610	896	7,34	692	1164	7,26	570	2616	7,99	—	2300
интетическая + + метионин и витамин B_{12}	—	—	—	7,21	705	1300	6,96	720	1600	7,41	575	2960	7,76	—	2932

Из данных табл. 1 видно, что на среде Фергусона хотя и наблюдается не-оторый рост мицелия Act. streptomycini, но образование стрептомицина чень слабо. Добавка же к указанной среде аминокислот довольно значи-ельно стимулирует как рост мицелия, так и образование им антибиотика. ри этом моноаминокислота (аланин) и основные аминокислоты (аргинин, истидин, лизин), оказывая примерно одинаковое влияние на рост актино-ицета, по-разному стимулируют образование стрептомицина. Так, макси-альная активность культуры Act. streptomycini, выращенной на среде с сновными аминокислотами, составляла 80% максимальной активности в онтроле, а максимальная активность культуры, выращенной на среде с мо-оаминокислотой аланином, была намного ниже, составляя всего лишь 45% т максимальной активности контроля.

Тот интересный факт, что взятая нами за основу среда Фергусона в своем инеральном составе содержит не только восстановленную, но и окислен-ую формы азота (NH_4NO_3), поставил перед нами вопрос, какую роль в роцессе стрептомицинообразования играет окисленная форма азота. Опы-ы с заменой азотнокислого аммония в среде Фергусона с основными амино-ислотами эквивалентным по аммонийному азоту количеством сернокислого

аммония показали, что окисленная форма азота, по всей вероятности, не влияет ни на рост продуцента, ни на его способность к образованию антибиотика, в связи с чем во всех последующих исследованиях азотнокислый аммоний среды Фергусона был заменен сернокислым аммонием.

Исходя из структуры молекулы стрептомицина, мы остановили свое внимание на ядре его стрептидиновой части — инозите. Инозит интересен еще и тем, что является веществом, сильно влияющим на развитие организмов вообще ([2]). Поэтому нами были проведены опыты по культивированию штамма ЛС-1 на вышеприведенной синтетической среде с основными аминокислотами и инозитом.

Инозит был взят в количестве 10 мг на 100 мл среды. Результаты этого исследования приведены в табл. 1, из которой видно, что 1) добавка к среде инозита, не влияя на рост актиномицета, значительно увеличивает выход стрептомицина (в среднем на 40—45%) и 2) активность на этой среде равна активности на производственной соевой среде. Таким образом, нами была подобрана синтетическая среда для штамма ЛС-1 Act. streptomycini, равноценная соевой по выходу антибиотика.

Не менее интересными представляются и метильные группы стрептобиозаминной части молекулы стрептомицина. Из литературы известно, что одним из донаторов метильных групп в организме является метионин. Кроме того, есть указания, что витамин B_{12} стимулирует в организме процесс метилирования ([4]).

Исходя из вышеизложенного, мы провели опыты по культивированию штамма ЛС-1 на синтетической среде, содержащей в своем составе еще метионин и витамин B_{12}. Метионин добавлялся в количестве 10 мг, витамин B_{12} 0,5 γ на 100 мл среды. Данные этого исследования приведены в табл. 1, из которой видно, что метионин и витамин B_{12}, взятые в отдельности или вместе, если и влияют на накопление биомассы мицелия, то незначительно. Иное их влияние на процесс стрептомицинообразования. В то время как один метионин не влияет на интенсивность синтеза стрептомицина в мицелии продуцента, витамин B_{12}, по-видимому, его стимулирует, вследствие чего выход стрептомицина повышается. Еще более интенсивно происходит образование стрептомицина в мицелии продуцента при культивировании его на синтетической среде, содержащей и метионин, и витамин B_{12} вместе.

Эти результаты дают нам право предполагать, что одним из моментов, лимитирующих образование стрептомицина в мицелии актиномицета, является процесс метилирования, который, по всей вероятности, стимулируется добавкой витамина B_{12}. Кроме того, источник метильных групп в мицелии актиномицета, по-видимому, ограничен — вот почему внесение в синтетическую среду метионина в качестве донатора метильных групп дает возможность проявиться более эффективно витамину B_{12} как стимулятору процесса метилирования.

На основании проведенных опытов можно сделать следующие выводы:

1. Подобрана синтетическая среда для штамма ЛС-1 Act. streptomycini, дающая в лабораторных опытах выход стрептомицина выше, чем на среде с соевой мукой.

2. Выяснено, что основные аминокислоты, инозит и витамин B_{12} совместно с метионином являются веществами, стимулирующими образование стрептомицина в мицелии Act. streptomycini штамма ЛС-1.

Институт микробиологии
Академии наук СССР

Поступило
30 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Северин, С. В. Горская, Антибиотики, 2, 26 (1957). [2] В. Л. Кретович, Основы биохимии растений, М., 1952. [3] В. Н. Шапошников, П. А. Агатов, Т. Б. Казанская, И. Г. Экзерцева, Антибиотики, в. 14, 2 (1954). [4] E. D. Bergmann, Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 57, 108 (1954). [5] I. H. Ferguson, H. T. Huang, I. W. Davisson, Appl. Microbiol., 5, 339 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

БИОФИЗИКА

Е. М. БЕЛАВЦЕВА

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ, ВЫЗВАННЫХ НАГРЕВОМ В ПРОЦЕССЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

(*Представлено академиком А. Л. Курсановым 23 III 1959*)

Современные электронные микроскопы требуют достаточно высокой плотности тока на объекте для получения нормальной яркости конечного изображения с большим увеличением. Это приводит к сильному нагреванию объекта в процессе исследования. Расчет температуры объекта, проведенный Боррисом и Глазером ([1]), а также другими авторами ([2], [3]), показал, что в отдельных случаях объект может нагреться до нескольких сот градусов. Экспериментальные данные, полученные с помощью напыленной термопары ([4]), также свидетельствуют о достаточно высокой температуре объекта, исследуемого в электронном микроскопе. Нагревание объекта часто приводит к сильному изменению его, что регистрируется главным образом по электрономикроскопическим картинам и электронограммам ([5]).

Понизить температуру электрономикроскопического объекта в процессе исследования удается с помощью различных приспособлений: специальной камеры с охлаждением, защитной диафрагмы над объектом, осветителя с двойным конденсором.

При исследовании биологических объектов в электронном микроскопе необходимо учитывать также ионизирующее действие электронного пучка, так как известно, что радиационный эффект электронов обусловливает изменение ряда свойств высокомолекулярных соединений. Например, полиэтилен, облученный электронами больших энергий, переходит в нерастворимое, неплавкое состояние ([6]). Переход термочувствительных биологических объектов в неплавкое состояние в электронном микроскопе может позволить исследовать их при большой плотности тока без применения специальных приспособлений, уменьшающих нагрев образца. Поэтому представляет интерес исследовать влияние облучения электронами в электронном микроскопе на плавкость природных органических соединений.

Нами были выбраны следующие объекты: хлоропласты Bellis perennis, кристаллы хлорофилла a + b, β-каротина, грамицидина С, дезаминограмицидина, коллоидный хлорофилл a + b при pH 8,6. Приготовление препаратов хлоропластов Bellis perennis, хлорофилла a + b, грамицидина С производилось методами, описанными ранее ([7,8]). Препараты β-каротина и дезаминограмицидина были получены соответственно из эфирного и спиртового раствора этих веществ. Влияние нагрева на структуру данных веществ изучалось по электрономикроскопическим картинам объектов, прогретых в вакууме при определенной температуре в интервале 30—300°.

Электрономикроскопическое исследование хлоропластов Bellis perennis, хлорофилла a + b, β-каротина, грамицидина С и дезаминограмицидина показало, что прогревание объектов в вакууме вызывает структурные изменения их, причем чувствительность данных объектов к термическому воздействию различна. Наименее устойчивым является хлорофилл: изменение электрономикроскопической картины хлорофилла наблюдается уже при нагревании препаратов при 60—70°. Оплавление кристаллов β-каротина происходит около 170°, грамицидина и дезаминограмицидина около 270°. У хлоропластов, прогретых при 250—300°, имеет место оплавление плотных участков (рис. 1*б*).

Иная картина наблюдалась при нагревании данных объектов в электронном микроскопе вследствие облучения их электронами. Было замечено, что при плотности тока на объекте $j = 1 \cdot 10^{-2}$ а/см^2 и выше не происходит оплавления кристаллов и коллоидных частиц термочувствительного хлорофилла, в то время как кристаллы каротина, дезаминограмицидина и грамицидина, относительно устойчивые к нагреванию, плавятся. Это явление наблюдается независимо от толщины объекта.

Если же данные объекты были предварительно облучены электронами малой интенсивности в течение 3—5 мин., то при дальнейшем исследовании их при достаточно высокой плотности тока на объекте не происходит каких-либо изменений их формы, размера (рис. 2*б*).

Для выяснения этого явления данные объекты, облученные в течение 5 мин. электронами малой интенсивности ($j = 1 \cdot 10^{-4}$ а/см^2), были прогреты в вакуумной печи при температуре 350° и затем исследованы в электронном микроскопе. Как показали электронные микрофотографии, сильный прогрев предварительно облученных хлоропластов, кристаллов хлорофилла, каротина, грамицидина, дезаминограмицидина и коллоидных частиц хлорофилла не вызывает каких-либо изменений их формы, размера, толщины. На рис. 1 *в* представлена микрофотография хлоропласта Bellis perennis, препараты которых были прогреты в вакууме при 350° после предварительного облучения их электронами. Очевидно, данные объекты под действием электронов в процессе исследования переходят в неплавкое состояние. Происходит своеобразная «электронная фиксация» биологических объектов в электронном микроскопе.

Необходимо отметить, что при постоянной интенсивности облучения для данных объектов требуется различное время для перехода их в неплавкое состояние. Изменение плавкости наступает значительно быстрее в плотных участках хлоропластов, а также у кристаллов и коллоидных частиц хлорофилла, чем у кристаллов грамицидина, дезаминограмицидина и каротина. По-видимому, отсутствие оплавлений кристаллов, коллоидных частиц хлорофилла и термочувствительных участков хлоропластов при высокой интенсивности облучения ($j = 1 \cdot 10^{-1}$ а/см^2) объясняется довольно быстрым переходом их в неплавкое состояние. Оплавление относительно термоустойчивых соединений (каротина, грамицидина, дезаминограмицидина) при интенсивном воздействии электронов, очевидно, происходит вследствие того, что на объекте устанавливается высокая температура (200—300°) более быстро, чем совершается переход их в неплавкое состояние.

Переход в неплавкое состояние хлорофилла, каротина, грамицидина и дезаминограмицидина является, вероятно, результатом ионизирующего действия электронов, так как этот процесс не сопровождается изменением формы и размера объекта, что характерно при термическом воздействии. Таким образом, радиационный эффект электронного пучка обусловливает своеобразную «фиксацию» ряда биологических объектов. Это позволяет исследовать их в электронном микроскопе при высокой плотности тока и, следовательно, при высокой температуре без заметных искажений, обусловленных нагревом объекта.

Лаборатория электронной микроскопии
при Отделении биологических наук
Академии наук СССР

Поступило
23 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] B. Borries, W. Glaser, Koll. Zs., **106**, 123 (1944). [2] S. Leisegang, Handb. d. Phys., **33**, 510 (1956). [3] S. Leisegang, Zur Erwarmung elektronenmikroskopischer Objekte bei kleinem Strahlquerschnitt, Proceed. of third internat. conference on electron microscopy, London, 1954. [4] И. Г. Стоянова, Е. М. Белавцева, Изв. АН СССР, сер. физич., 23, № 6 (1959). [5] E. Suito, K. Takijama, N. Ujeda, Electron Mikro-Diffraction Studies on the alteration of Colloidal Crystallin Speciemens, Proceed. of the first regional conference on electron-microscopy in Asia and Oceania, Tokyo, 1956. [6] В. Л. Карпов, Б. И. Зверев, Сборн. работ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955. [7] Р. С. Морозова, Физиол. раст., **4**, 484 (1957). [8] Е. М. Белавцева, Биофизика, **2**, 628 (1957).

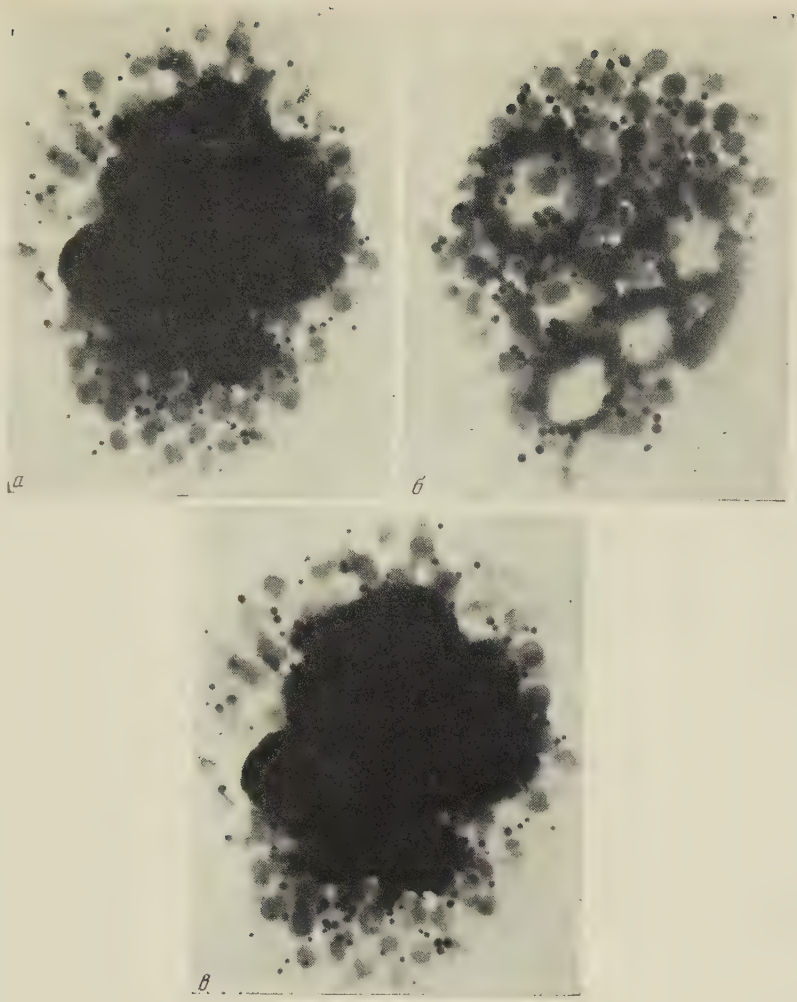


Рис. 1. *а* — хлоропласт Bellis perennis, *б* — хлоропласт Bellis perennis, прогретый в вакууме при 350°, *в* — хлоропласт, представленный на рис. *1а*, прогретый в вакууме при 350° после предварительного облучения его в электронном микроскопе. 12 000 ×

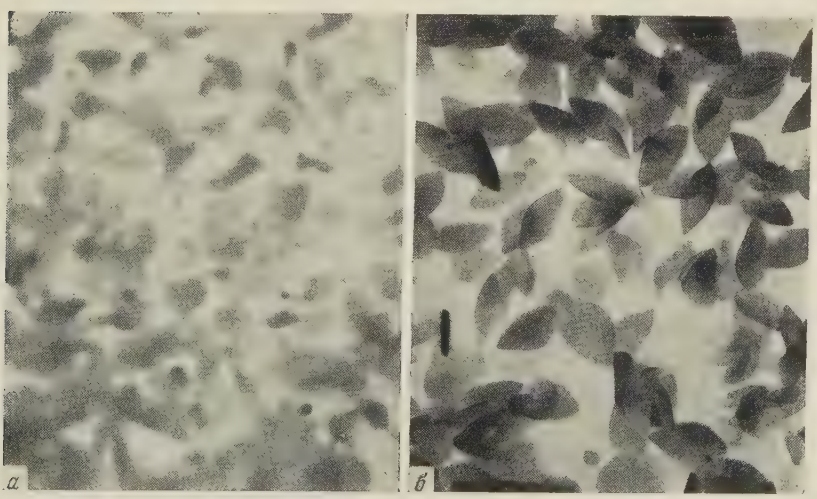


Рис. 2. *а* — микрофотография кристаллов β-каротина, полученная при плотности тока $j = 7 \cdot 10^{-2}$ а/см^2 без предварительного облучения их электронами малой интенсивности, *б* — микрофотография кристаллов β-каротина, полученная при плотности тока $j = 7 \cdot 10$ а/см^2 после предварительного облучения объекта электронами малой интенсивности. 12 000 ×

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

БИОХИМИЯ

Б. Ф. ВАНЮШИН и член-корреспондент АН СССР А. Н. БЕЛОЗЕРСКИЙ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА РИБОНУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ У ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

До сих пор состав рибонуклеиновых кислот (РНК) высших растений изучен только у нескольких видов ([1-8]). Имеющиеся в литературе данные не дают оснований сколько-нибудь определенно судить о составе РНК и о пределах его варьирования у растений различных систематических групп.

В настоящей работе изучен нуклеотидный состав РНК у 28 видов растений — представителей 5 типов, 6 классов, 23 порядков и 25 семейств ([9]). Для определения нуклеотидного состава РНК использовали семена, пыльцу и талломный материал *. Около 500 мг сухого, обезжиренного, растертого в тонкую муку растительного материала подвергали отмывке от кислоторастворимых соединений и с помощью щелочного гидролиза по Шмидту и Таннгаузеру (0,75 *N* KOH, 37°, 18 час.) отделяли РНК в виде мононуклеотидов; тщательно нейтрализованный обессоленный раствор рибомононуклеотидов ([10]) упаривали током воздуха при комнатной температуре до объема 1,5—3 мл и использовали затем для количественного определения отдельных нуклеотидов. Разделение рибомононуклеотидов производили с помощью электрофореза и хроматографии на бумаге. Для разделения нуклеотидов с помощью электрофореза на смоченную буфером полоску бумаги (4 × 35 см) в 7 см от катодного конца наносили в один прием 100—400 μл раствора, содержащего рибомононуклеотиды. Нанесение такого большого количества жидкости на влажную полоску бумаги без подсушивания оказалось возможным благодаря тому, что раствор наносили между двумя поперечными линиями, отчерченными мягким простым карандашом, так что графит препятствовал растеканию жидкости по бумаге. При нанесении такого количества раствора с подсушиванием не получалось удовлетворительного разделения нуклеотидов. Опыт показывает, что наиболее надежное и сравнительно быстрое разделение рибомононуклеотидов происходит на ленинградской быстрой бумаге в течение 5 час. в 0,075 *M* ацетатно-аммониевом буфере pH 3,5 при градиенте напряжения 15—18 в/см. Бумагу предварительно промывали 2 *N* CH_3COOH и дистиллированной водой. Порядок расположения нуклеотидов от катода к аноду следующий: цитидиловая кислота, аденциловая, гуаниловая и уридиловая кислоты. Подвижности указанных нуклеотидов близки к данным, приведенным в литературе ([11]). Разделение нуклеотидов с помощью хроматографии на бумаге производили на Ленинградской бумаге, плотность 85 %, в двух системах растворителей ([12]).

Гидролизаты РНК многих исследованных растений содержат значительное количество пигментированных веществ, которые не удается удалить из растительного материала и гидролизата РНК экстракцией различными органическими растворителями, а также с помощью различных сорбционных средств. Присутствие пигментированных веществ в гидролизате РНК в значительной мере затрудняет количественное определение нуклеотидов. В связи с этим состав РНК некоторых растений оказалось возможным определить только с помощью электрофореза на бумаге, так как при электрофоретическом разделении нуклеотидов происходило отделение рибомононуклеотидов от пигментированных веществ, которые оставались на линии нанесения. Количественное определение рибомононуклеотидов этих растений после разделения с помощью хроматографии на бумаге невозможно, так

* За предоставление растительного материала выражаем глубокую благодарность М. А. Мазуренко, Ф. Д. Костику и М. С. Чичаговой.

как пигменты создают неравномерный большой фон с интенсивным поглощением в области 250—280 мμ. Однако у некоторых растений не удалось с помощью электрофореза определить состав РНК, так как при этом получалось в значительной мере завышенное количество уридиловой кислоты. Ввиду высокой концентрации разнообразных пигментов во фракции рибомононуклеотидов у некоторых растений (споры Nephrolepis, пыльники банана, почки яблони) состав РНК не удалось определить ни с помощью хроматографии, ни с помощью электрофореза на бумаге. В более редких случаях не удавалось учитывать содержания цитидиловой кислоты, так как после 5 час. электрофореза она мало удалялась от полосы нанесения, где оставались пигментированные вещества. При этом определяли только количество трех других нуклеотидов — адениловой, гуаниловой и уридиловой кислот. Для определения цитидиловой кислоты время электрофореза при тех же условиях увеличивали до 14—18 час., в результате чего цитидиловая и адениловая кислоты удалялись от пигментированной полосы нанесения. Затем определяли количественно эти нуклеотиды, находили отношение Ц/А* и производили соответствующие расчеты. Обнаружение нуклеотидов на электрофореграммах и хроматограммах, их элюцию, количественную спектрофотометрию и расчеты производили так, как это было ранее описано в работах Спирина и Белозерского ([10], [12]). Идентификацию и контроль на чистоту рибомононуклеотидов исследованных растений производили спектрофотометрически ([13]). Почти у всех растений состав РНК изучен одновременно и с помощью хроматографии и с помощью электрофореза на бумаге; данные, полученные с помощью этих двух приемов, оказались однозначными. Полученные данные по составу РНК высших растений представлены в табл. 1. Там, где в таблице не сделано соответствующих оговорок, состав РНК изучался в семенах тех или иных растений. Представленные в табл. 1 данные по составу РНК являются средними из 4—6 отдельных определений в каждом из 2 параллельных гидролизатов каждого исследованного вида. Среднее квадратичное отклонение отдельных определений от средней 2—3%.

В соответствии с закономерностями, установленными Чаргаффом, молярная сумма гуаниловой и уридиловой кислот в РНК всех изученных растений равна молярной сумме адениловой и цитидиловой кислот. Из полученных нами данных по составу РНК у высших растений следует, что во всех РНК Г>А ≈ Ц>У; при этом особо следует отметить, что в РНК растений, как правило, содержится равное молярное количество адениловой и цитидиловой кислот. Кроме того, в РНК покрытосеменных величины отношений $\frac{\text{Пур}}{\text{Пир}}$ и $\frac{\Г + \Ц}{\А + \У}$ поразительно близки. РНК всех исследованных растений относятся к ГЦ-типу.

При рассмотрении состава РНК у растений в систематическом аспекте, начиная от мхов и до покрытосеменных включительно, прежде всего бросается в глаза очень небольшой размах варьирования в нуклеотидном составе не только от вида к виду, но и даже при переходе от одного порядка к другому. Так, содержание гуаниловой кислоты в РНК изученных растений варьирует от 27,6 до 31,5%, содержание адениловой кислоты — от 23,5 до 26,7%, содержание цитидиловой кислоты — от 22,5 до 26,5%, а содержание уридиловой кислоты — от 19,1 до 23,7%. В пределах классов эти различия еще меньше и не превышают обычно среднего отклонения отдельных определений. В пределах класса двудольных отклонения величины отношения $\frac{\Г + \Ц}{\А + \У}$ от средней 1,19 составляют ± 4,2%. Средний состав РНК растений класса двудольных, выведенный из состава РНК 19 видов, таков:

Г	А	Ц	У	$\frac{\text{Пурины}}{\text{Пиримидины}}$	$\frac{\Г + \У}{\А + \Ц}$	$\frac{\Г + \Ц}{\А + \У}$
29,4	25,0	24,9	20,7	1,19	1,00	1,19

* См. табл. 1.

Нуклеотидный состав РНК у высших растений

Вид	Семейство	Содержание нуклеотидов, мол. %				Пур./Пир.	Г+У/А+Ц	Г+Ц/А+У
		Г	А	Ц	У			
Тип BRYOPSIDA								
Класс HEPATICAE								
Marchantia polymorpha (таллом)	Marchantiaceae	28,3	26,3	23,2	22,2	1,20	1,02	1,06
Pegatella conica (таллом)	То же	28,1	25,5	23,1	23,3	1,16	1,06	1,05
Тип PTEROPSIDA								
Класс FILICINEAE								
Ceratopteris cornuta (все растение)	Pteridaceae	28,5	25,7	23,4	22,4	1,18	1,04	1,08
Тип SPHENOPSIDA								
Класс EQUISETINEAE								
Equisetum sp. (споры)	Equisetaceae	29,1	26,4	23,8	20,7	1,25	0,99	1,12
Тип GYMNOSPERMAE								
Класс CONIFEROPHYTA								
Pinus silvestris (пыльца)	Pinaceae	27,6	25,3	23,4	23,7	1,12	1,05	1,04
Picea excelsa (пыльца)	То же	28,8	25,4	22,5	23,3	1,18	1,09	1,05
Ginkgo biloba (зародыши)	Ginkgoaceae	29,8	24,7	24,1	21,4	1,20	1,05	1,17
Тип ANGIOSPERMAE								
Класс DICOTYLEDONEAE								
Magnolia glauca	Magnoliaceae	29,8	24,8	24,8	20,6	1,20	1,02	1,20
Cynnamomum japonicum	Lauraceae	29,0	23,5	26,2	21,3	1,11	1,01	1,23
Malus domestica (пыльники)	Rosaceae	28,4	25,2	25,0	21,4	1,16	0,99	1,15
Linum usitatissimum	Linaceae	30,0	24,3	25,2	20,5	1,19	1,02	1,23
Aleurites Fordii	Euphorbiaceae	29,0	24,5	25,7	20,8	1,15	0,99	1,21
Citrus reticulata	Rutaceae	30,0	25,2	24,5	20,3	1,23	1,01	1,20
Brassica oleifera	Cruciferae	29,4	25,3	24,8	20,5	1,21	1,00	1,18
Hamamelis japonica	Hamamelidaceae	29,6	26,2	24,5	19,7	1,26	0,97	1,18
Eucommia ulmoides (пыльца)	Eucommiaceae	29,0	24,9	24,9	21,2	1,17	1,01	1,17
Eucommia ulmoides (семена)	То же	29,0	26,3	24,3	20,4	1,14	0,98	1,14
Styrax Obassia	Styracaceae	29,8	24,7	24,5	21,0	1,20	1,03	1,19
Corylus Avellana (пыльца)	Betulaceae	28,2	24,8	25,0	22,0	1,13	1,01	1,14
Juglans regia (пыльца)	Juglandaceae	29,6	25,2	23,6	21,6	1,21	1,05	1,14
Cudrania tricuspidata	Moraceae	28,5	25,0	24,5	22,0	1,15	1,02	1,13
Fagopyrum sagittatum	Polygonaceae	29,0	24,8	26,1	20,1	1,17	0,97	1,23
Sesamum indicum	Pedaliaceae	29,9	26,7	24,1	19,3	1,30	0,97	1,17
Perilla ocymoides	Labiatae	30,9	24,5	24,5	20,1	1,24	1,04	1,24
Helianthus annuus	Compositae	30,4	23,9	24,6	21,1	1,19	1,06	1,22
Passiflora coerulea	Passifloraceae	28,8	24,7	26,0	20,5	1,15	0,97	1,21
Класс MONOCOTYLEDONEAE								
Cocos capitata	Palmae	31,5	24,2	25,2	19,1	1,26	1,02	1,31
Triticum vulgare (зародыши)	Gramineae	29,6	24,5	25,8	20,1	1,18	0,99	1,24
Zea mays (пыльца)	Gramineae	29,9	24,0	26,5	19,6	1,17	0,98	1,29

Примечание. Г — гуаниловая кислота, А — адениловая кислота, Ц — цитидиловая кислота, У — уридиловая кислота, Пур — пуриновые нуклеотиды, Пир — пиримидиновые нуклеотиды.

На основании сравнительно небольшой вариации состава РНК у двудольных возможно количественное определение РНК у этих растений по количеству одного из нуклеотидов. Такое сравнительно быстрое определение РНК у растений нам представляется удобнее всего производить по гуа-

ниловой кислоте, поскольку этот нуклеотид при разделении с помощью электрофореза на бумаге сравнительно далеко продвигается от полосы нанесения, что уменьшает возможность его загрязнения пигментированными веществами. Гуаниловая кислота менее подвержена разрушению при щелочном гидролизе, чем, например, цитидиловая кислота; гуаниловую кислоту легко идентифицировать на электрофореграммах по голубой флуоресценции при обработке парами HCl. При количественном определении этого нуклеотида ни в одном из исследованных растений не наблюдалось его завышения.

При рассмотрении состава РНК печеночников, водного папоротника, а также пыльцы представителей голосеменных из сем. Pinaceae можно видеть, что состав РНК этих растений, по-видимому, статистически достоверно отличается от состава РНК двудольных. РНК однодольных, по-видимому, относится к несколько более высокому ГЦ-типу по сравнению с РНК двудольных. Двудольные растения по составу РНК занимают среднее положение между архегониальными и однодольными растениями. Между представителями архегониальных, относящихся к типам Bryopsida, Pteropsida и Sphenopsida, различий в составе РНК не обнаружено. Следует отметить, что пыльца и семена одного и того же вида содержат РНК одинакового состава (Eucommia ulmoides). При использовании для определения состава РНК семян полностью, а также зародышей получены однозначные данные, что свидетельствует о сходстве состава РНК семени и зародыша.

Таким образом, определенные различия в составе РНК растений достоверно обнаруживаются только между представителями самых отдаленных классов, что указывает на относительно небольшую специфичность состава РНК у высших растений.

Растения, нуклеотидный состав РНК которых изучен нами, различаются довольно значительно не только по своему систематическому положению, происхождению, но и отличны по своей экологии. Среди них есть древесные, кустарниковые, травянистые, однолетние и многолетние виды, культурные растения со специализированным обменом (плодовые, масличные, хлебные злаки, носитель гуты) и дикие растения, реликтовые виды и представители процветающих в настоящее время семейств. Однако, несмотря на перечисленные различия, состав суммарной РНК этих растений поразительно близок, что свидетельствует о том, что состав РНК у растений не зависит в значительной степени от условий жизни растительных организмов, а также мало подвержен изменениям в процессе их эволюции. Более того, если сравнить полученные нами данные по составу РНК у высших растений с составом РНК других организмов — микроорганизмов и животных, то обращает на себя внимание необычайная близость состава РНК у всего органического мира. Этот факт свидетельствует об острой необходимости изучения нуклеотидной последовательности в цепи молекулы РНК, так как специфичность РНК, видимо, должна обусловливаться, главным образом, этим структурным моментом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. Lipshitz, E. Chargaff, Biochim. et Biophys. Acta, **19**, 256 (1956). [2] A. J. Thomas, H. S. A. Sherrat, Biochem. J., 62, I (1956). [3] D. W. Cooper, H. S. Loring, J. Biol. Chem., 228, 2 (1957). [4] K. K. Reddi, Biochim. et Biophys. Acta, 23, I (1957). [5] H. Leyon, Acta Chem. Scand., **11**, 9 (1957). [6] P. Lengyel, S. Ochoa, Biochim. et Biophys. Acta, 28, 1 (1958). [7] Ж. А. Медведев, Н. Н. Заболоцкий, Изв. ТСХА, 3 (1958). [8] С. О. Урысон, А. Н. Белозерский, ДАН, **125**, № 5 (1959). [9] Л. И. Курсанов, Н. А. Комарницкий и др., Ботаника, 2 (1951). [10] А. С. Спирин, А. Н. Белозерский, Биохимия, **21**, 768 (1956). [11] J. D. Smith, The Nucleic Acids, N. Y., **1**, 1955, p. 267. [12] А. С. Спирин, А. Н. Белозерский, ДАН, **113**, 650 (1957). [13] G. H. Beaven, E. R. Holiday, E. A. Johnson, The Nucleic Acids, N. Y., **1**, 1955, 493.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. А. КОХНО

О СКОРОСТИ РОСТА КОРНЕЙ КЛЕНА ОСТРОЛИСТНОГО

(*Представлено академиком В. Н. Сукачевым 25 II 1959*)

В литературе отсутствуют сведения о скорости роста корней остролистного клена (Acer platanoides L.). В то же время именно эти данные имели бы важное практическое значение.

Исследования скорости роста корней клена остролистного велись нами в течение вегетационного периода 1958 г. в Голосеевском лесу (под Киевом). Объектом изучения было 10-летнее дерево клена остролистного в дубово-кленовой культуре. Высота его в начале опыта была 4,5 м (прирост в высоту за вегетацию 1958 г. составил 60 см), диаметр на высоте груди на конец вегетационного периода 5,1 см. Размер проекции кроны наибольший 4,5 м, наименьший 1,8 м. Почва делянки — серая лесная суглинистая среднеоподзоленная, гумусовый горизонт достигает 34 см. Травянистый покров средней густоты, неравномерно рассеянный, сосредоточенный главным образом в просветах между кронами деревьев. Основной фон покрова образует Carex Michelii Host., значительной примесью к ней является Poa pratensis L., образующие вместе верхний ярус травостоя. В нижнем ярусе растут Pulmonaria officinalis L., Euphorbia cyparissias L., Veronica chamaedris L.

Скорость роста корней клена изучалась по методу Ладефогда ([1]). В отличие от других, этот метод довольно прост, нетрудоемок и дает вполне достоверные данные. Сущность метода состоит в следующем. Откапывается один из корней исследуемой породы, и на его окончание накладывается медное кольцо. Корень засыпают землей и через определенный промежуток времени, лучше всего через декаду, снова откапывают, и циркулем измеряют прирост в длину. После этого кольцо переносят снова на конец, и так в течение всего периода наблюдений. В данном исследовании вместо медных колец использовали красную шелковую нить толщиной около 1 мм. Измерение искривленных корешков производилось не циркулем, а смоченной нитью, которую потом измеряли масштабной линейкой. Места накладки колец на корни после засыпки их землей отмечали колышками. Опыт был поставлен в 10 повторностях. Глубина залегания корней — приблизительно 10 см. Прирост измерялся каждую декаду, начиная с 21 V (опыт заложен 11 V). Одновременно ежедневно измерялась температура почвы на глубине залегания исследуемых корней (10 см.). Данные о количестве осадков — из наблюдений метеостанции на Багриновой горе (Киев), которая расположена недалеко от Голосеевского леса.

Наблюдения показали, что скорость роста корней клена остролистного в первую очередь зависит от влажности почвы. Температура почвы имеет меньшее значение. Наиболее интенсивный рост корешков в длину наблюдался именно в те декады, когда выпадал дождь. В декады, когда после дождя устанавливалась жаркая погода, рост корешков несколько ослабевал. Сухие декады с высокими температурами отличались наиболее слабым ростом корешков. Наилучший рост их наблюдался в июне (табл. 1). В это же время наиболее интенсивным был и рост в высоту.

В декады с высокой температурой почвы и малым количеством осадков когда рост в длину ослабевал, наблюдалось появление многочисленных от ветвлений, которые в совокупности почти равны приросту в длину ростовых окончаний за это время. Практически можно считать, таким образом, что прирост корней по массе равномерен в течение вегетации.

Таблица 1

Скорость роста корней клена остролистного в течение вегетационного периода 10 V—30 IX 1958 г.

Месяц	Декада	Прирост в длину, мм			Температура почвы, °С	Количество осадков, мм
		миним.	максим.	сред.		
Май	II	63	103	92	21	10
	III	63	92	85	24	0
	Итого . . .	—	—	177	—	10
Июнь	I	71	120	104	18	34
	II	73	110	90	20	5
	III	67	102	98	23	12
	Итого . . .	—	—	292	—	51
Июль	I	54	83	63	20	20
	II	41	63	51	27	0
	III	40	98	58	23	10
	Итого . . .	—	—	172	—	30
Август	I	42	62	50	24	13
	II	32	54	46	22	8
	III	43	137	108	20	83
	Итого . . .	—	—	204	—	104
Сентябрь	I	35	84	76	17	0
	II	33	63	50	14	19
	III	30	54	48	13	11
	Итого . . .	—	—	174	—	30
Всего за период наблюдений		30	137	1019	—	225
Среднее за период наблюдений		—	—	73	20	—

Р. Морроу (²), который изучал рост корней сахарного клена (Acer saccharum Marsh.), установил, что наиболее активно растут корни весной и в начале лета, а наиболее слабо — летом и что плохой рост их обусловлен нехваткой или же малым количеством почвенной влаги и высокой температурой почвы.

Наши наблюдения за ростом корней клена остролистного целиком подтверждают упомянутые выводы Р. Морроу.

Для ориентировочного определения прироста корней был произведен подсчет всех ростовых окончаний в монолите почвы 10 × 10 × 10 см. Среднее из 4 монолитов, взятых в 4 местах вокруг дерева, составляет 104 корневые окончания. Средний прирост в длину за декаду 73 мм, или 0,0073 м.

Следовательно, средний прирост корней в длину в монолите 10 × 10 × 10 см (0,001 м³) составляет 7,592 м за декаду, а за вегетационный период приблизительно 106 м. Приняв среднюю толщину ростового окончания в 0,5 мм, имеем среднюю площадь сечения корешка 0,785 мм², или 785 10^{-11} м². Отсюда прирост корней по массе в монолите $10 \times 10 \times 10$ см составляет $832 \cdot 10^{-9}$ м³, на 1 м³ почвы $832 \cdot 10^{-6}$ м³. Общий прирост корней всего дерева (если принять радиус распространения корней равным радиусу проекции кроны, глубину 1 м) равен 0,0026 м³. Это лишь на 0,002 м³, или на 7% меньше прироста надземной части *. Принимая во внимание ориентировочный подсчет общего прироста корней, очевидно, можно считать, что прирост подземной и надземной частей клена остролистного одинаков.

Таким образом, наблюдения за ростом корней клена остролистного в течение вегетационного периода позволяют установить наличие равных соотношений между величиной прироста подземной и надземной частей, а сопоставление хода прироста во времени — также и совпадения максимальной энергии роста обеих частей дерева.

Ботанический сад
Академии наук УССР

Поступило
25 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. Ladefoged, Untersuchungen über die Periodicität im Ausbruch und Langewachstum der Wurzel, Kopenhagen, 1939. [2] R. R. Morrow, J. Forestry, 48, 12 (1950).

* Прирост надземной части вычислен как поверхность усеченного конуса плюс объем вершинки — побега текущего года. Прирост в толщину равен 4 мм.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ЗООЛОГИЯ

К. С. АРБУЗОВА

К ВОПРОСУ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОСНОВАНИЯ ДОМИКОВ БАЛЯНУСОВ (BALANUS IMPROVISUS DARWIN)

(*Представлено академиком Е. Н. Павловским 3 IV 1959*)

Обрастание растительными и животными организмами находящихся в море судов и гидротехнических сооружений причиняет значительное затруднение при эксплуатации последних и приносит большие экономические потери. Несомненное влияние оказывает обрастание и на процессы коррозии металла в море ([5]). Однако до настоящего времени этот вопрос остается недостаточно изученным, несмотря на его большую актуальность. В большинстве работ, посвященных изучению коррозии металлов в море, указывается только возможная роль обрастания в коррозионных процессах ([1, 2, 4]). Более подробные данные в этом отношении приводятся в работах Ла Кэ и Клэппа ([6]) и в большой сводной работе американских авторов ([7]). По этим данным образование местной коррозии (язвин) металла наблюдалось под отмершими балянусами, в то время как под живыми балянусами, мшанками, трубчатыми червями и водорослями коррозия отсутствовала. Такая разница объяснялась действием на металл продуктов разложения отмерших балянусов. Однако путь попадания этих продуктов на находящуюся под балянусами металлическую поверхность остается неясным, так как вопрос проницаемости известкового основания (подошвы) домиков балянусов, насколько нам известно, в литературе не освещен. Между тем от решения этого вопроса зависит понимание происходящих процессов, что и побудило автора провести в 1958 г. соответствующее изучение балянусов (Balanus improvisus Darwin).

В работе применялся метод меченых атомов. В качестве радиоактивного индикатора был принят Ca^{45} в виде соли $Ca^{45}Cl_2$. Выбор такого метода позволял определить даже малые количества Ca^{45}.

Для опытов балянусов отделяли от раковин мидий с неповрежденной подошвой, что проверялось под бинокуляром. В первую группу входили живые балянусы (12 экз.), контролем для которых служили такие же балянусы (6 экз.), но с преднамеренно поврежденной подошвой. Вторую группу составляли искусственно убитые балянусы (18 экз.), разложение которых проходило в течение 7—20 суток. Верхняя часть домиков всех балянусов, участвующих в опытах, для изоляции от проникновения Ca^{45} внутрь домиков через их оперкулярное отверстие была закрыта парафином. Специально проведенные наблюдения показали, что парафин очень плотно прилежит к домику балянусов и не пропускает в него Ca^{45}. Морская вода с растворенным в ней Ca^{45} имела активность 72 μ Cu/л. В нее помещали животных на 1 или на 6 часов. По окончании опыта домики балянусов снаружи тщательно отмывали от раствора изотопа кальция и готовили из них следующие препараты: 1) тело балянусов, 2) стенки домиков, 3) крышки домиков и 4) подошва домиков балянусов. Измерение радиоактивности обсушенных препаратов проводилось с помощью аппарата Б-2 и торцовой счетной трубки.

В результате опытов с первой группой балянусов было обнаружено, что внутрь их домиков Ca^{45} не проникает. Так, в теле балянусов, а также на внутренней стороне стенок, крышек и подошвы их домиков подсчет импульсов дал превышение над фоном (естественная радиация воздуха) не более 22,9%. Эта величина значительно меньше того превышения над фоном, которое принято учитывать. По Н. Н. Верховской (3), оно должно быть не меньше 50%. Подсчет же импульсов на наружной стороне подошвы тех же балянусов показал значительную активность, которая в среднем превысила величину фона на 275%. Удлинение времени воздействия радиоактивным раствором на балянусов в этих опытах до 6 час. не изменило результатов опытов.

В контрольных опытах с балянусами, у которых подошва была искусственно повреждена, наблюдалось проникновение Ca^{45} внутрь домиков. Подсчет импульсов внутри домиков показал превышение над фоном, изменяющееся в пределах от 67 до 132%.

В естественных условиях у живых балянусов, как правило, повреждение подошвы домиков не наблюдается. Таким образом, если балянусы сидят на металлической поверхности, то продукты их жизнедеятельности, которые накапливаются в мантийной полости, не могут проникнуть через подошву и стать причиной коррозии металла.

Во второй группе у мертвых балянусов (6 экз.), разложение которых проходило в течение 7 дней, число импульсов внутри домиков (в теле и на внутренних стенках), как и в первой группе с живыми балянусами, превышало фон не более чем на 20,9%. Следовательно, подошва таких балянусов осталась непроницаемой.

Из 6 балянусов, разложение которых продолжалось 14 дней, Ca^{45} был обнаружен внутри домика только у 1 экземпляра. При этом в теле и на внутренних стенках этого балянуса активность достигла превышения 80% над фоном. Следовательно, Ca^{45} проник внутрь домика балянуса через подошву, которая, по-видимому, частично растворилась под действием продуктов гниения и стала в какой-то степени проницаемой. Это подтверждается результатами опытов с отмершими балянусами, разложение которых продолжалось 20 дней. В этих опытах Ca^{45} был обнаружен внутри домиков у всех исследованных балянусов. Так, средняя активность внутренних стенок их домиков превысила фон на 162%, а тела на 90%. Так как и в этих опытах парафин плотно изолировал верхнее отверстие домиков балянусов, радиоактивный раствор мог проникнуть внутрь их домиков только через подошву. Растворение подошвы могло произойти в центральной части, имеющей вид неправильной звезды и свободной от радиально расположенных на ней известковых каналов. Толщина этой части подошвы, измеренная нами на поперечном срезе с помощью микроскопа МИМ-6, в среднем составляет 0,01284 мм. Однако при просмотре под бинокуляром подошвы отмерших балянусов видимых изменений в строении подошвы обнаружено не было. Растворение подошвы разлагающихся балянусов требует, по-видимому, достаточной концентрации продуктов их гниения, а также времени и поэтому возможно только при условии плотно закрытых крышек домиков. В опыте это достигалось заливанием крышек парафином; в естественных условиях обитания такая изоляция от внешней среды внутренней части домика отмерших балянусов может получаться вследствие плотного покрова из мшанок, губок и других организмов, осевших на балянусах. У отмерших балянусов с открытыми крышками продукты гниения будут вымываться из внутренности домика, и растворения подошвы не произойдет.

Таким образом, наши наблюдения за отмершими и разлагающимися балянусами с изолированными от внешней среды оперкулярными отверстиями позволяют заключить, что подошва их с течением времени (от 2 до 3 недель) становится проницаемой. В этом случае продукты гниения прикрепленных к металлической поверхности балянусов смогут проникнуть на металл через растворившуюся подошву и вызвать коррозионные процессы.

В результате проведенных опытов мы приходим к следующим выводам:

1. Подошва домиков живых балянусов непроницаема для растворенно го в морской воде Ca^{45}. Можно предполагать, что она непроницаема и для продуктов обмена балянусов. Поэтому коррозия металла под живыми ба лянусами не может быть следствием действия этих продуктов на металл.

2. При отмирании балянусов с закрытыми крышками домиков образую щиеся продукты разложения постепенно растворяют тонкие части подошвы домика; подошва становится проницаемой как для радиоактивного раство ра, так и для продуктов гниения балянусов. Попадание последних на металл может способствовать его коррозии.

3. Проницаемость подошвы домиков разлагающихся балянусов с закры тыми крышками появляется через 14—20 дней после их отмирания.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
2 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. В. Акимов, Коррозия и защита металлов, М., 1952. [2] Е. Н. Бойко А. Н. Мамушкин, Морской сборник, № 1 (1953). [3] И. Н. Верховская, Н. А. Табелова, Е. Г. Зиновьева и др., Метод меченых атомов в биологии М., 1955. [4] В. Ф. Негреев, И. А. Искендеров, Тр. Всесоюзн. совещ. по борьбе с морской коррозией металлов, Баку, 1958. [5] Н. Д. Томашов, там же; [6] F. L. La Que, W. F. Clapp, Trans. Electrochem. Soc., 87, 165 (1945). Marine fou ling and its Prevention, 1952.

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. В. ЗАЙЦЕВ

О СОСТОЯНИИ ГИПОФИЗА САМОК ОСЕТРА (ACIPENSER GÜLDENSTÄDTI PERSICUS BORODIN) ПРИ ГИПОФИЗАРНОЙ ИНЪЕКЦИИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 2 IV 1959)

Цель настоящего исследования — выяснить, под влиянием какого гонадотропного гормона происходит созревание икры у осетровых рыб при использовании метода гипофизарных инъекций Н. Л. Гербильского, иными словами — выделяется ли гонадотропный гормон базофилами передней доли собственного гипофиза, как при естественном нересте, или же созревание икры в яичнике происходит под воздействием инъицированного гонадотропного гормона гипофиза.

Литературные данные как по макроскопическому строению, так и по цитоморфологии гипофиза осетровых рыб немногочисленны. Штенделл ([11]) описывает на Acipenser sturio лишь общую морфологию гипофиза осетровых рыб, но не разбирает тонкого строения их аденогипофиза, что, однако, очень важно для правильной оценки состояния гипофиза в связи с процессом размножения. В этом отношении большой интерес представляет для нас работа Баранниковой ([1]), изучавшей локализацию гонадотропной функции в гипофизе севрюги (Acipenser stellatus). В этой работе экспериментально показано, что гонадотропная функция в гипофизе осетровых рыб локализуется в вентральной и дорсальной зонах главной доли, что связано с присутствием в них наибольшего количества базофильных клеток.

До упомянутой выше работы Баранниковой было известно ([2,3]) лишь то, что гонадотропная функция осетровых рыб связана с активной деятельностью передней доли.

Кроме того, в работе С. А. Ивановой ([7]) гистологически исследовались гонады, щитовидная железа и гипофиз стерляди (Acipenser ruthenus) при содержании в естественных речных и прудовых условиях, где показана тесная функциональная взаимосвязь этих желез. Наиболее ярко она проявлялась в преднерестовый и нерестовый периоды.

Наиболее подробно анализируется в литературе посленерестовое состояние гипофиза у рыб на группе костистых (Teleostei).

Как установлено нами ранее ([5,6]), наиболее резкие изменения микроструктуры гипофиза, связанные с проявлением его гонадотропной функции, наблюдаются у костистых рыб в переходной зоне, а не в промежуточной доле, как это предполагалось некоторыми исследователями ([2,3,9]). Высказанная нами точка зрения подтверждается в последнее время новой работой ([8]).

Для решения поставленной выше задачи нами обработаны эндокринные железы (гипофиз и яичники) куринского осетра (Acipenser güldenstädti persicus), любезно собранные и предоставленные нам И. А. Садовым (1956—1958 гг., Куринский осетровый экспериментальный рыбозавод). Материал был взят от рыб, естественно созревших в круговом бассейне Державина при температуре воды 16—22°, и от рыб, созревших при 12—15° после инъекции гипофизарной суспензии по методу Н. Л. Гербильского. В обоих слу-

чаях применялось предварительное выдерживание самок в магистральном канале.

Фиксатором для яичников служила жидкость Буэна, для гипофизов — жидкость Гелли. Парафиновые срезы толщиной в 6—8 μ окрашивались азановым методом по Гейденгайну, для яичников, кроме того, применялась окраска гематоксилином по Караччи и метиловым синим — эозином.

При морфологическом анализе состояния гипофиза мы постоянно брали поперечный разрез просвета между клеточными тяжами из базофильной (в нашем обозначении), или вентральной (в обозначении Баранниковой [1]) зоны передней доли железы, прилежащей к гипофизарной щели (остатку полости кармана Ратка), разделяющей переднюю и промежуточную доли (рис. 1). В этом месте четко представлены все основные клеточные и тканевые структуры органа, и можно хорошо проследить характер секреции железистых клеток, выделяющих гонадотропный гормон ([1],[11]).

Переходя к изложению результатов собственных исследований, рассмотрим сначала железы, взятые от весенних самок осетра, отсаженных вместе с самцами в круговой бассейн Державина ([4]) для нереста.

Гипофизы в этом случае были взяты от трех самок осетра после овуляции; у всех исследованных самок микроструктура гипофиза оказалась весьма сходной, поэтому мы приводим цитоморфологическую характеристику лишь одной из них. Самка осетра была посажена в магистральный канал 16 IV 1958 г., а 7 V она была помещена в круговой бассейн, где через сутки пришла в состояние нереста, и от нее была получена икра.

Микроскопический анализ (рис. 2) показал следующее. Ткань аденогипофиза крайне истощена и разрыхлена. Местами в клеточных тяжах хорошо выражены межклеточные щели. Просвет клеточных тяжей выражен хорошо, и местами в нем сохранился секрет, в скоплении которого встречаются светлые многочисленные вакуоли, а также наблюдаются картины резорбции. Базофилы представлены лишь одной группой клеток, тонкозернистая плазма которых гомогенна и бледно окрашена в фиолетово-розовый цвет. В результате секреции эти клетки потеряли базофильную зернистость.

Ядра базофилов строго располагаются в апикальной части клеток, что, очевидно, связано с опустошением клеток во время их активной секреции. Вакуолей очень мало; имеющиеся — чаще всего располагаются между ядром и апикальным концом клетки (рис. 2).

Все описанное выше свидетельствует об активной секреции гипофиза и о резорбции и потреблении секрета самим организмом.

Гипофизы пяти выдержанных самок осетра, подвергнутых действию гипофизарной инъекции и забитых после овуляции икры, оказались в малоактивном состоянии: их базофилы содержали грубозернистую, гетерогенную плазму и вакуоли различного качества и количества. Как наиболее характерный пример рассмотрим гипофиз самки осетра № 3594 (рис. 3). Она была отсажена на выдерживание в магистральный канал 10 IV 1956 г., а 18 IV ей было инъецировано 50 мг ацетонированного севрюжьего гипофиза. Самка созрела и была забита через 24 часа после инъекции.

В передней доле аденогипофиза гипофизированных самок (рис. 3) в клеточных тяжах клетки часто располагаются двумя слоями: на их разрезе непосредственно вокруг просвета первым слоем располагаются узкие хромофобные клетки с мелкозернистой гомогенной плазмой и светлым округлым ядром среднего размера, содержащим резко ацидофильное ядрышко. Признаков секреции такие клетки не обнаруживают. На периферии среза располагается второй слой клеток, полностью сохранивший свои базофильные свойства. Среди них четко различаются две группы базофилов *:

* Функциональное значение описанных выше двух родов базофильных клеток мы не обсуждаем, так как это не входило в нашу прямую задачу. В настоящее время известен метод Мак Мануса ([15]) и Хочкиса ([14]) для гистохимического выявления в клетках аденогипофиза полисахаридов. Позднее Пирс ([10б]), а затем Кэчпол ([10б],[13]), используя этот метод, исследовали содержание глюкопротеидов в хромофилах передней доли гипофиза самок крыс

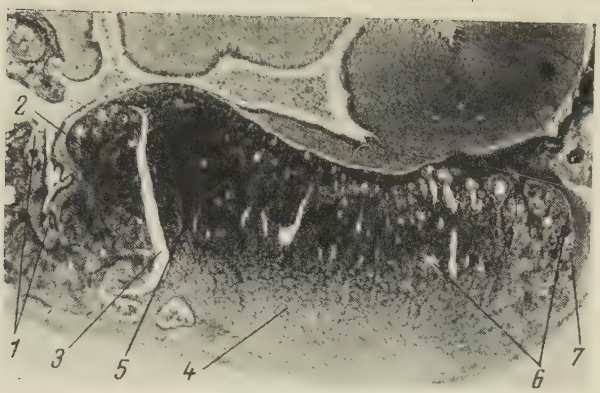


Рис. 1. Сагиттальный разрез гипофиза осетра (Acipenser güldenstädti persicus). Азан по Гейденгайну. Микропланар. Общее увел. 18 ×. *1* — корни нейрогипофиза и часть инфундибулум, *2* — промежуточная доля, *3* — остаток полости кармана Ратке, *4* — вентральная зона передней доли, *5* — исследуемый участок вентральной (базофильной) зоны, *6*, *7* — дорсальная зона передней доли

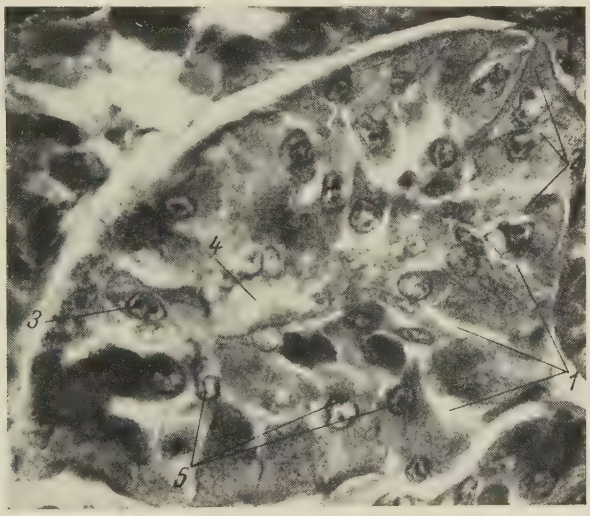


Рис. 2. Поперечный разрез клеточных тяжей из вентральной (базофильной) зоны передней доли гипофиза самки осетра (Acipenser güldenstädti persicus) после нереста в бассейне Державина. Азан по Гейденгайну. Ок. 7, об. 90 ×. *1* — межклеточные щели, *2* — базофилы с гомогенной плазмой, утерявшие базофильную зернистость, *3* — единичные мелкие вакуоли, *4* — просвет между клеточными тяжами, заполненный базофильным вакуолизированным секретом, *5* — ядра базофилов сдвинулись к апикальной части клеток

окрашенные на препарате в фиолетовый цвет с гомогенной плазмой, либо ацидофильными ядрами, лишенные вакуолей, с отдельными гранулами, и 2) окрашенные на препарате в голубой цвет, с гетерогенной плазмой, с ацидофильными ядрами и большим количеством мелких неизлитых вакуолей, иногда в них заметны единичные крупные вакуоли в различном состоянии — они могут содержать как жидкий, так и плотный секрет. Таким образом, в разных клетках периферических базофилов на срезе клеточных тяжей наблюдается разное количество и качество секрета.

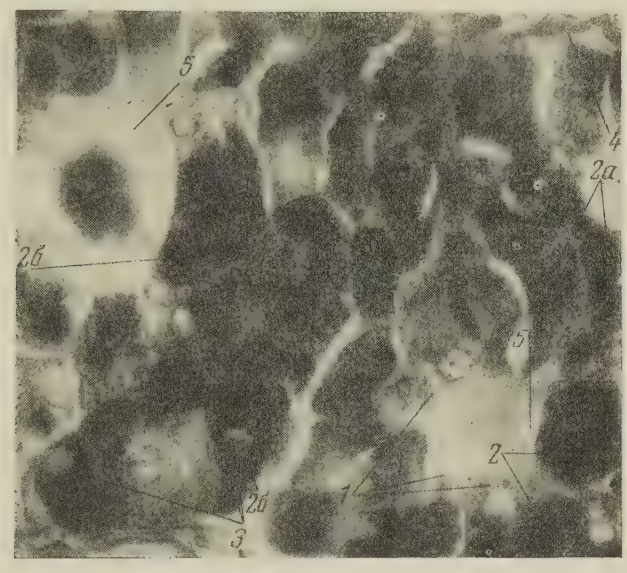


Рис. 3. Поперечный разрез клеточных тяжей из вентральной (базофильной) зоны передней доли гипофиза гипофизированной самки осетра (Acipenser güldenstädti persicus). Азан по Гейденгайну, Ок. 7, об. 90×. *1* — слой хромофобных клеток, *2* — слой 2 групп хромофильных клеток, сохранивших базофильную зернистость, *2а* — базофилы без вакуолей, *2б* — базофилы с вакуолями, *3* — вакуоли в базофилах, *4* — соединительнотканная прослойка, ограничивающая разрез клеточного тяжа передней доли, *5* — просвет между клеточными тяжами и скопление базофильного секрета

Во всех этих клетках ядра распределены в базальной или средней их части, что, очевидно, можно связать с отсутствием картины закономерной секреции гормона, для которой характерно, как мы видели выше, сдвигание ядра в апикальную часть клетки (см. рис. 2).

Кроме гипофизов осетра в нашем распоряжении были также питуитарные железы от гипофизированных самок севрюги и шипа. Рассмотрение состояния их гипофиза после инъекции показало большое сходство с описанными выше картинами в железе самок осетра.

Таким образом, сравнительное цитоморфологическое исследование состояния гипофиза самок осетра, овулировавших при содержании производителей в круговом бассейне Державина, и самок, овулировавших после применения гипофизарной инъекции Гербильского, позволяют нам прийти к следующему заключению: у самок осетра, взятых из бассейна Дер-

---

становив при этом количественную зависимость содержания вышеуказанных веществ на различных стадиях полового цикла (цит. по ([10а])). Гистохимическое подразделение базофилов передней доли гипофиза млекопитающих (крыс) включает и недавно опубликованная работа Е. Б. Павловой ([10а]). В отношении же базофильных клеток передней доли гипофиза осетровых рыб такого рода исследования еще не проводились.

жавина после нереста, наблюдалась характерная морфологическая одно качественность базофильных клеток, явившаяся следствием их активно секреторной деятельности, связанной с выделением гонадотропного гор мона. Созревание икры и овуляция у этих рыб, очевидно, прошли под воз действием гонадотропного гормона только собственного гипофиза.

В отличие от этого в гипофизах рыб, подвергнутых инъекции гипоф зарной суспензии, мы наблюдали различные типы базофильных клето некоторые из них обнаруживали слабые признаки секреторной деятельност Не исключена возможность, что последняя могла быть вызвана влияние самцов при совместном их содержании с самками в течение 8 суток пр нерестовых температурах, однако в большинстве клеток в цитоплазме набл далось сохранение базофилии, наличие вакуолей и гранул, хаотическ распределение ядер в клетках — все это свидетельствует лишь о накоплени гормона и об отсутствии секреции клеток.

Таким образом, введенный гормон, очевидно, не стимулирует гипоф хозяина, и овуляция икры проходит в основном за счет введенного гормона

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
20 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. А. Баранникова, ДАН, **69**, № 1 (1949). [2] Н. Л. Гербильски Тр. Лаб. основ рыбоводства, № 1 (1947). [3] Н. Л. Гербильский, там же, № 2 (1949 [4] А. Н. Державин, Воспроизводство запасов осетровых рыб, Баку, 194 [5] А. В. Зайцев, Диссертация, М., 1954. [6] А. В. Зайцев, Тез. докл. Второ всесоюзн. эмбриологич. совещ., М., 1957. [7] С. А. Иванова, ДАН, **91**, № 3 (1953 [8] А. И. Ирихимович, М. П. Статова, ДАН, **122**, № 6 (1958). [9] А. Г. Ко радт, Тр. Лаб. основ рыбоводства, № 2 (1949). [10а] Е. Б. Павлова, Пробл. энд кринол. и гормонотерапии, **4**, № 1 (1958). [10б] Э. Пирс, Гистохимия теоретическа и прикладная, М., 1956, стр. 119. [11] W. Stendell, Die Hypophysis Cerebri, Opp Lehrb. d. vergl. micr. Anat. d. Wirbeltiere, Jena, 1914. [12] H. R. Catchpo XVII International physiol. Congress, Oxford, 1947, p. 65. [13] H. R. Catchpo Endocrinology, **6**, № 2, 218 (1949). [14] R. D. Hotchkiss, Arch. Biochem., **1** № 1, 131 (1948). [15] I. F. McManus, Nature, **158**, № 4006, 202 (1946).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ФИЗИОЛОГИЯ

К. С. ЛОБЫНЦЕВ

О ВАСКУЛЯРИЗАЦИИ СКЕЛЕТНЫХ МЫШЦ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИИ ПРИ ТРЕНИРОВКЕ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 12 III 1959)

Особенности кровоснабжения скелетных мышц в связи с их функцией учены недостаточно. Имеющиеся в этой области работы малочисленны и ротиворечивы. Одни исследователи ([1], [2]) полагали, что нетонические мышы имеют лучшее кровоснабжение по сравнению с тоническими. Другие ([3]) ысказывали противоположное мнение. Третьи ([4]) вообще не находили никаких различий в васкуляризации статических и динамических мышц.

Преобразование сосудистого русла в мышцах под влиянием регулярных изических нагрузок выяснено еще в меньшей степени. В доступной нам итературе мы нашли лишь две работы по этому вопросу ([5], [6]). Основным едостатком их, кроме противоречивых выводов, является игнорирование арактера физической нагрузки и особенностей функции.

Объектом для исследования служили половозрелые белые мыши, подобанные по весу и возрасту. Животные были разбиты на три группы по 5 особей в каждой. Одна из групп являлась контрольной, другая подвергалась динамической тренировке (плавание), а третья выполняла работу татического типа (вис на вертикальном шесте над водой). Оба вида тренировок проводились ежедневно. Начинались упражнения с 1 мин. Затем их родолжительность постепенно возрастала, и к 2,5 мес. достигала 1 часа, алее оставаясь неизменной. Материал для изучения забирался в два срока: через 5 и 10 мес. после начала опыта. У наркотизированного эфиром ивотного вскрывалась грудная клетка. Под нижнюю полую вену подводилась лигатура, после чего этот сосуд пересекался для выпуска крови. ля получения одинаковых условий во время инъекции мы применили простой, но эффективный способ. Шприц Рекорд, с насаженной на него резиновой трубочкой и стеклянной канюлей, заполнялся профильтрованной и подогретой до 38° тушью. Такой прибор закреплялся в штативе Бунзена вертикально, поршнем вверх, а резиновая трубочка перехватывалась зажимом Кохера. На поршень шприца устанавливалась гирька весом в 100 г. Канюля вводилась через левый желудочек в аорту и фиксировалась лигатурой, наложенной на сердце. Затем зажим Кохера снимался, и тушь начинала поступать в сосуды. Последние ее порции вводились при перетянутой лигатурой нижней полой вене и грузе, увеличенном до 150 г. Тело животного оставлялось в таком положении несколько часов, а затем переносилось в раствор нейтрализованного формалина (1 : 9). Для исследования брались m. soleus и vastus lateralis. Ранее ([7]) было показано, что первая из них состоит из тонических, вторая из нетонических мышечных волокон.

После заливки в целлоидин-парафин кусочки разлагались на сериальные срезы, причем продольные имели толщину в 25 μ, а поперечные в 5 μ. Окраска осуществлялась эозином. На поперечных срезах производился подсчет капилляров. Количество сосудов приводилось к 1 мм^2.

Изучение препаратов показало обилие капилляров в m. soleus, их чрез вычайно извилистый ход и частые анастомозы, вследствие чего сосуды обра-

Таблица 1

Мышца	Морфо-физиологическая характеристика мышцы	Число капилляров в 1 мм²	Характеристика хода капилляров	Местные расширения капилляров	Анастомозы	Характер капиллярной сети
m. soleus	Тоническая	2900	Резко извилистый	Есть	Частые	Узкопетлистый
m. vastus lateralis	Нетоническая	2100	Более прямолинейный	Нет	Более редкие	Широкопетлистый

зуют здесь узкопетлистую сеть. Часто, особенно в анастомозах, капилляры имеют расширения (рис. 1). Цифровые данные о содержании сосудов в мышечной ткани приведены в табл. 1, а рис. 2*а* демонстрирует густоту их расположения.

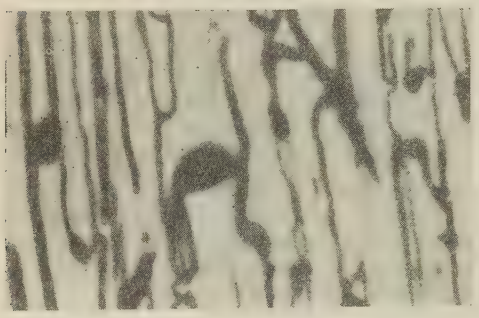


Рис. 1. Расширения в анастомозах и по ходу капилляров в т. soleus. Тушь, эозин, 900×

В m. vastus lateralis капилляры располагаются по преимуществу тоже вдоль мышечных волокон, но здесь они являются более прямыми и имеют меньше анастомозов, почему образуемая ими сеть имеет широкопетлистый характер (рис. 3*а*).

Необходимо признать, что особенности функции мышцы являются основным фактором, определяющим такую разницу в васкуляризации. Как известно, камбаловидная мышца выполняет работу по фиксации голеностопного сустава. Вследствие этого сокращение мышечных волокон носит длительный, тонический характер. При этом, естественно, приток крови к работающему органу затрудняется ([8]). Многочисленность сосудов в мышце и обилие анастомозов между ними компенсируют возникающий недостаток в питании.

Таблица 2

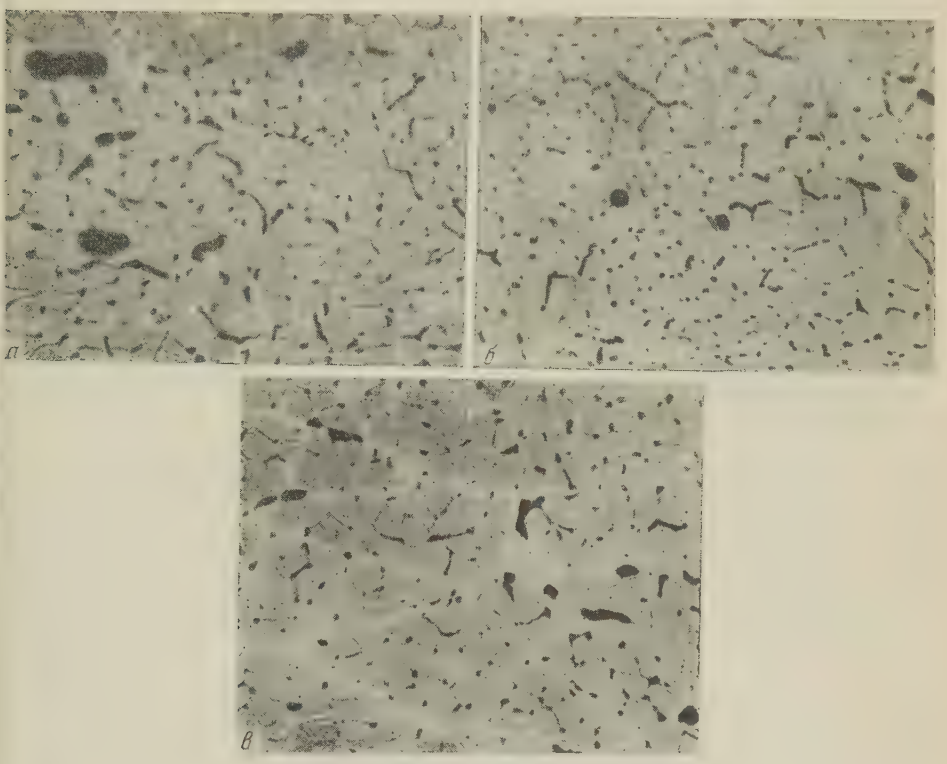
Мышца	Число капилляров в 1 мм² поперечного сечения		
	в норме	при статич. трениp.	при динамич. трениp.
m. soleus	2900	3920	2385
m. vastus lateralis	2100	3745	3223

Обычная работа m. vastus lateralis состоит в разгибании коленного сустава. Чрезвычайная подвижность белой мыши и способность грызунов к рикошетирующему прыжку ([9]) придают фунции этого мускула динамический характер. Здесь нет длительных сокращений, а следовательно, нет и тех затруднений для кровотока, которые мы видели в m. soleus. Поэтому удовлетворительно кровоснабжение достигается и при меньшем числе сосудов на единицу площади.

Изучение экспериментального материала показало, что под влияние регулярных физических нагрузок васкуляризация мышц меняется. Характер изменений зависит от вида выполняемой работы. При статической нарузке — висе на шесте — в камбаловидной мышце извилистость кровеносных сосудов еще более возрастает. Общее число капилляров и анастомозов между ними увеличивается (рис. 2*б*). При плавании же капилляр

ыпрямляются, становясь менее извитыми, а количество их несколько меньшается (табл. 2, рис. 2*в*). В целом кровеносная сеть становится менее устой и более вытянутой вдоль оси мышцы.

Изменения в структуре кровеносной сети m. vastus lateralis имеют слеующий характер. При плавании капилляризация мышечных волокон заетно возрастает. Ход сосудов делается еще более прямолинейным (рис. 3*в*). татическая же ее работа резко изменяет характер кровеносной сети: ход



ис. 2. Расположение кровеносных сосудов m. soleus на поперечных срезах. *а* — до тренировки, *б* — после 10 мес. статической работы, *в* — после 10 мес. динамической работы. Тушь, эозин, 140×

апилляров становится чрезвычайно извитым (рис. 3*б*), а количество их резко величивается. Установленные структурные изменения кровеносной сети полне соответствуют новым функциональным условиям, возникшим в результате тренировки. При висе длительность сокращения мышечных элементов обеих мышц резко возрастает, что не может не сказаться на затруднении кровотока. Приспособлением к изменившимся условиям кровоснабжения является увеличение числа капилляров и анастомозов между ними, а также большая их извилистость.

При плавании мускулатура конечностей выполняет в основном локоторную функцию: быстрые и энергичные сокращения сменяются столь е быстрыми расслаблениями, во время которых и происходит резкое силение притока крови ([8]). Для того чтобы облегчить прохождение увеличенного количества крови в мышцах, выгоден более прямолинейный ход сосудов и меньшее количество анастомозов между ними. То и другое мы идим в обеих мышцах. В отношении количества сосудов, приходящихся а 1 мм² поперечного сечения, результаты опытов получаются более сложые. Если в m. vastus lateralis количество сосудов возрастает, то в m. soeus оно несколько уменьшается. Этому можно найти следующее объяснение. Для первой мышцы плавание является упражнением, усиливающим ее

обычную функцию. В связи с этим возникает необходимость в повышении питания, что и осуществляется в основном за счет увеличения количества сосудов. Камбаловидная же мышца, выполняя в обычных условиях трудную работу тонического характера, и так обильно снабжена кровеносными сосудами. Поэтому при изменении тонической деятельности мышцы на динамическую, при которой условия циркуляции крови облегчены, количество капилляров несколько уменьшается. Нужно отметить, что основные

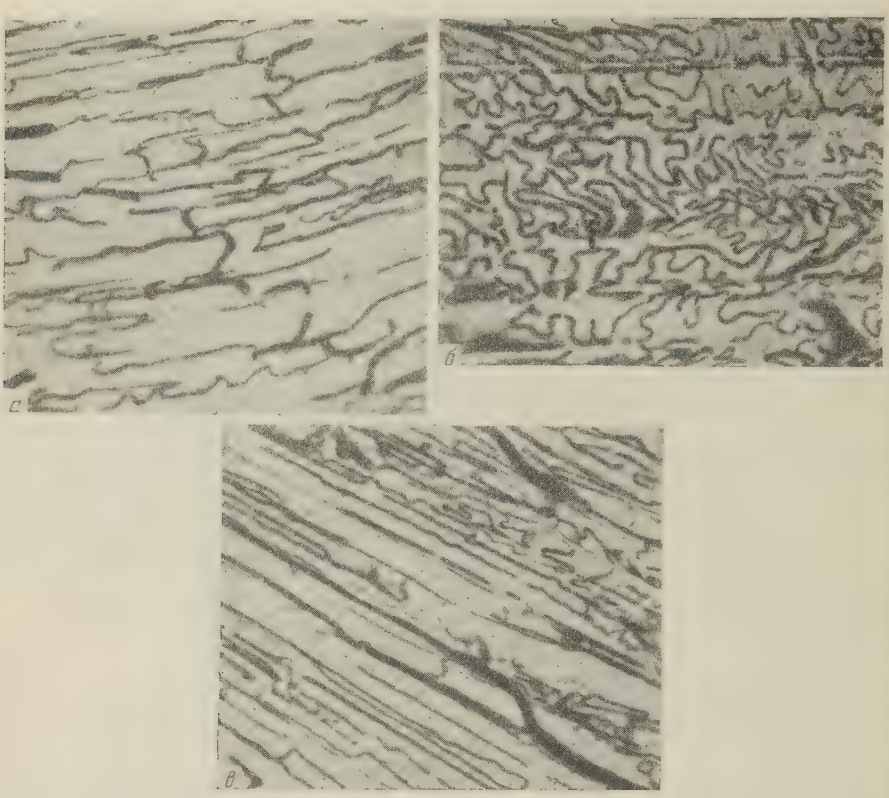


Рис. 3. Капиллярная сеть в m. vastus lateralis на продольных срезах. *а — в* — то же, что на рис. 2. Тушь, эозин, 140×

изменения в васкуляризации мышц наступают к 5 мес. после начала тренировки. Последующие упражнения уже не вносят существенной разницы в кровоснабжение мышц.

Красноярский государственный
медицинский институт

Поступило
10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. О. Ковешникова, Изв. Научн. инст. им. Лесгафта, **20**, 1936. [2] Е. Лисицкий, Сборн. тр. Харьковск. ветеринар. инст., 8, в. 4—5 (1907). [3] П. Ф. Легер, Основы теоретической анатомии, ч. ч. I—II, 1905. [4] И. А. Машкович, Врачебное дело, № 5 (1953). [5] A. Vannotti, M. Magiday, Arbeitsphysiologie, в. 7 (1934). [6] Hakkila Juha, Ann. med. exptl. et biol. fenniae, **33**, suppl. № 10, 82 (1955). [7] К. С. Лобынцев, Сборн. тр. Красноярск. мед. инст., № 5 (1958). [8] Г. П. Кокради, Кровообращение, Гл. из кн. К. М. Быков, Г. Б. Владимиров, В. Г. Дехов, Г. П. Кокради, А. Д. Слоним, Учебник физиологии, 1955. [9] П. П. Гамбарьян, Зоол. журн., **34**, в. 3 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ЭМБРИОЛОГИЯ

Л. В. ДАНИЛОВА

НАБЛЮДЕНИЯ НАД ФОРМИРОВАНИЕМ МИОТОМОВ У ЗАРОДЫШЕЙ ОВЦЫ (OVIS ARIES KARAKUL)

(*Представлено академиком А. Н. Бакулевым 4 IV 1959*)

Согласно общераспространенному мнению, мускульная пластинка, или собственно миотом, у зародышей птиц и млекопитающих возникает из эпителиальных клеток дорсо-латеральной стенки сомита, или дерматома. Большинство прежних исследователей считало, что миотомы образуются путем постепенного опускания загнутого внутрь дорсального края дерматома ([11], [16], [18], [24]), тогда как мезенхима, расположенная в центральной части замкнутого сомита, на месте бывшей полости, участия в образовании миотомов не принимает и является исключительно склеротомной. Описывали образование миотомов из клеток, выселяющихся с внутренней поверхности дерматома ([17]). Вместе с тем, в последнее время появились указания на формирование миотома из мезенхимы, заполняющей миоцель при рассыпании вентро-медиальной стенки сегмента ([1-3]). В связи с тем, что некоторые авторы продолжают считать единственными источниками поперечнополосатой мускулатуры миотомные миобласты ([5], [7], [8]), несмотря на многочисленные факты ее мезенхимного происхождения ([1], [2], [4], [6], [9], [10], [13], [14], [19], [20], [22], [23]), весьма заманчиво было бы показать, что сами миобласты возникают из мезенхимы и что, таким образом, противопоставление миобластов мезенхиме как источников двух различных типов мускульной ткани — поперечнополосатой и внутренностной гладкой — не является обоснованным. С этой целью было предпринято исследование начальных этапов дифференциации сомитов у зародышей каракульской овцы.

Возраст зародышей отсчитывали от времени осеменения самок до момента забоя. Всего было исследовано около 50 зародышей от 17 до 28 суток развития.

Первые сомиты появляются в начале 17 суток. В момент отделения от несегментированной мезодермы сомиты представляют собой плотные образования призматической формы. Вскоре в центре сомитов происходит формирование полости, или миоцеля. На 18 сутки начинается выселение склеротомной мезенхимы, которая возникает за счет рассыпания большей части вентральной и медиальной стенок сомита. Окончательному мезенхимному «растворению» предшествует выселение отдельных клеток из вентро-медиальных стенок в полость сомита. Заполнение миоцелей мезенхимой наблюдали и у других млекопитающих ([1-3]). Образовавшаяся мезенхима заполняет миоцель (рис. 1 *а*) и выселяется в направлении хорды. От первичного сомита остается дорсо-латеральная стенка, в которой сохраняется радиальное расположение клеток (рис. 1 *б*). Эта плотная часть стенки сомита подгибается внутрь на переднем, заднем (рис. 2), спинном и брюшном краях (рис. 1 *б*) и служит источником пролиферации мезенхимы. В этих стадиях еще нельзя различить мускулообразующих клеток, или миобластов. Миотомы начинают появляться только с 19 суток, когда загнутые дорсальные края дорсо-латеральных стенок сомитов, или дерматомов, приближаются вплотную к

их внутренним поверхностям, и клетки, выселяющиеся из них, начинают попадать в область, расположенную в непосредственной близости к внутренней поверхности дерматома (рис. 1 *г*). Дорсальный край, прижимаясь к внутренней поверхности дерматома, приходит в соприкосновение с мезенхимой, располагающейся в дорсальной половине полости. Эта мезенхима остается на месте, не испытывая миграции, тогда как в вентральной половине сомита вторично происходит образование свободного пространства, или полости, связанное с отодвиганием мезенхимы от дерматома (рис. 1 *б*). Клетки, выселяющиеся из краев дерматома, и мезенхима, оставшиеся в дорсальной части сомита, теперь начинают превращаться в миобласты. Не только дорсальный, но также передний и задний загнутые внутрь края дерматома принимают участие в образовании мускульных пластинок и пролиферируют миобласты (рис. 3). В месте перехода переднего и заднего края дерматома в миотом наблюдаются частые митозы. Вентральный край дерматома с самого начала располагается почти под прямым углом к его дорсо-латеральной стенке и некоторое время не пригибается к ней (рис. 1 *в*). Находясь в таком положении, этот край не может принимать непосредственного участия в образовании миотома и пролиферирует только мезенхиму. Вероятно, именно в связи с этим миотомы формируются сначала лишь в дорсальной части сегмента, тогда как на вентральном конце, в углу, ограниченном загнутым краем дерматома, возникает полость, или свободное пространство, в котором проходят редкие цитоплазматические отростки клеток, идущие от мезенхимы к дерматому (рис. 1 *в*). Относительно происхождения этой полости можно сказать, что она не является остатком миоцеля, так как перед этим мы наблюдали заполнение миоцелей мезенхимой (рис. 1 *а*, 2). По-видимому, рассматриваемая полость формируется заново путем отодвигания мезенхимных клеток от дерматома. В сомитах, на вентральной стороне которых образуется свободное пространство, миотом доходит до вышеуказанной полости (рис. 1 *в*). Дальнейший рост его идет за счет выселения клеток из дорсального, переднего и заднего краев дерматома, а также за счет митотического деления уже сформированных миобластов; при этом митозы располагаются преимущественно по краям миотома (рис. 3). Постепенно растущий миотом заполняет полость и приближается к вентральному краю дерматома, который начинает более круто загибаться внутрь и приходит в соприкосновение с миотомом. С этого момента можно говорить о непосредственном участии вентрального края в процессе формирования миобластов. Запаздывание вентрального края в формировании миотома отмечено и у других представителей высших позвоночных ([11], [17], [18], [24]). В то же время происходит увеличение миотома в толщину за счет выселения клеток из всей внутренней поверхности дерматома.

Начиная с 20 суток осуществляется разрыхление плотной до сих пор средней части дерматома и выселение клеток внутрь по направлению к миотому, где с 22 суток обнаруживается скопление мезенхимных клеток. Рассыпание средней части дерматома до состояния недифференцированной мезенхимы происходит на 23—24 сутки. Загнутые внутрь дорсальный и вентральный края дерматома сохраняют структуру эпителия и имеют на поперечных разрезах зародыша вид колпачков. Небольшие «колпачки» наблюдаются до 27 суток, когда начинается процесс стирания сегментации. Характерно, что эпителиальные дерматомные «колпачки» располагаются в тех местах, где происходит усиленное нарастание мускульной ткани, т. е. сохраняют, по мнению некоторых авторов ([11]), роль зон роста и являются длительное время источником миобластической ткани. Однако можно предположить, что эти участки оказывают индуцирующее влияние на мезенхиму, т. е. здесь имеют место взаимоотношения того же типа, что и между эпителием и мезенхимой в почках конечностей и некоторых других частях тела зародыша. В тех местах, где миотомы не испытывают значительного роста, эпителиальные «колпачки» исчезают довольно рано. Например, в 8—11-м и 27—30-м сегментах, расположенных у оснований передних и задних ко-

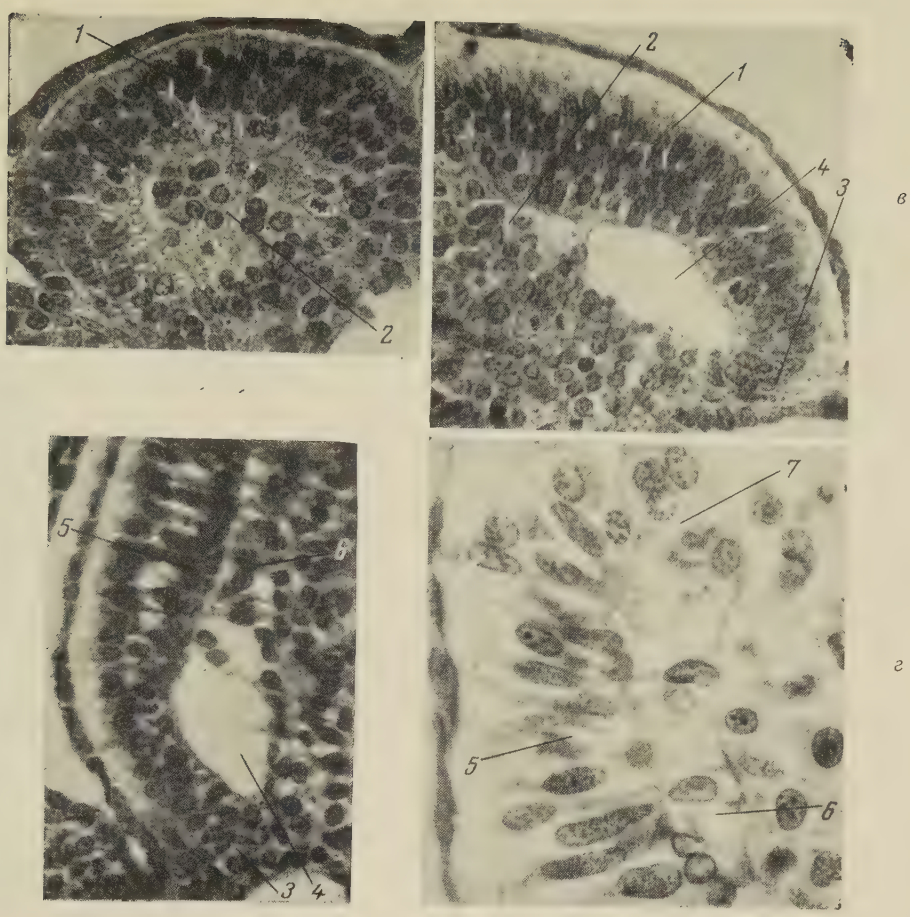


Рис. 1. Зародыш овцы. 19 суток. Поперечный разрез. *а* — 20-й сомит, ок. 10, об. 40 ×; *б* — 15-й сомит, ок. 10, об. 40 ×; *в* — 10-й сомит, ок. 10, об. 40 ×; *г* — 8-й сомит, ок. 7, об. имм. 90 ×. *1* — дорсо-латеральная стенка, *2* — мезенхима в миоцеле, *3* — вентральный конец сомита, *4* — свободное пространство, *5* — дерматом, *6* — миотом, *7* — дорсальный конец дермамиотома

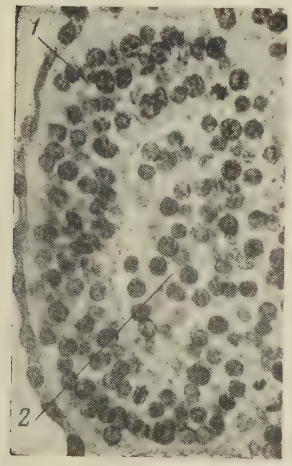


Рис. 2. Зародыш овцы. 18 суток. Сагиттальный разрез 5-го сомита. Ок. 10, об. 40 ×. *1* — дорсо-латеральная стенка, *2* — мезенхима в миоцеле

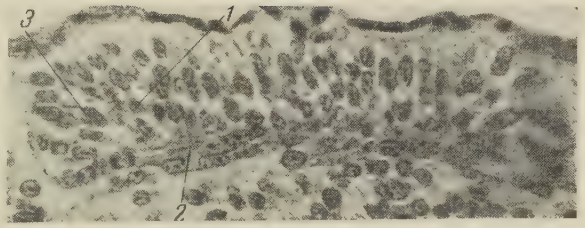


Рис. 3. Зародыш овцы. 19 суток. Сагиттальный разрез. Ок. 10, об. 40 ×. *1* — дерматом, *2* — миотом, *3* — передний конец дермамиотома

нечностей, роста дермамиотомов в вентральном направлении не происходит в связи с тем, что мускулатура конечностей развивается не за счет миотомов, а из соматоплевральной мезенхимы ([4,9-11, 20, 22]); здесь на 22—23 сутки вентральные концы претерпевают мезенхимное рассыпание. Такая же картина характерна для трех затылочных и четырех шейных сомитов, где также не наблюдается значительного роста миотомов в вентральном направлении. Описанные соотношения были отмечены у птиц и других млекопитающих ([11,17]). В сегментах, расположенных между конечностями, вентральные концы, служащие источником формирования части вентро-латеральной мускулатуры ([23]), сохраняют сильно редуцированные эпителиальные «колпачки» до 27 суток. Дорсальные «колпачки» сохраняются несколько дольше.

Таким образом, наблюдаемые нами картины дифференциации миотома свидетельствуют о том, что миобласты возникают не только за счет эпителиальных клеток, выселяющихся из загнутых краев дерматома, но и отчасти за счет мезенхимных клеток, которые остаются в дорсальной части сегмента после пригибания дорсального и боковых краев дерматома, и которые, согласно прежним данным, являются исключительно склеротомными ([16-18]). Загнутые края дерматома не только принимают непосредственное участие в формировании миобластов, поставляя клеточный материал для миотома, но, по-видимому, оказывают влияние на мезенхиму, которая начинает изменяться в сторону образования миобластов. Нам кажется примечательным то обстоятельство, что наружная дорсо-латеральная стенка сомита, обладающая большими пролиферационными способностями, сначала служит источником выселения мезенхимы, после же пригибания краев дерматома выселяющиеся из них клетки становятся миобластами. Затем дерматом снова пролиферирует мезенхиму и окончательно распадается до состояния недифференцированной мезенхимы. Наши наблюдения говорят о большой лабильности формы эмбриональных клеток сомита — факт, не являющийся единственным в своем роде, так как превращения эпителиальных клеток сомита в мезенхимные и наоборот происходят в случае многих других органогенезов ([21]). На дальнейшую судьбу выселяющихся из дерматома клеток решающее влияние оказывают условия, в которые они попадают. Такими особыми условиями при образовании миобластов оказывается, по-видимому, натяжение, создаваемое растущими в длину боковыми стенками дерматома (ср. ([1])). Именно в этом направлении вытягиваются миобласты (рис. 3). Мезенхима, оказавшаяся в тех же условиях, также начинает превращаться в миобласты. Роль натяжения в развитии мышц и тенденция мышечной ткани расти по линиям натяжения была экспериментально показана при восстановительных процессах в скелетной мускулатуре ([7]).

Как было отмечено выше, в вопросе о происхождении мышечной ткани принято противопоставлять миобласты сомитов мезенхиме. Нередко в учебной литературе и сводках мы встречаемся с утверждением, что поперечнополосатая скелетная мускулатура возникает из миобластов сомитов, относимых к эпителиальному типу тканей, тогда как мезенхима дает начало лишь гладким или внутренностным мышцам ([5,7,8]). Признание универсального значения миотомов как единственных источников скелетной мускулатуры способствовало укреплению представления о ранней гистологической детерминированности миотомов, согласно которому дальнейшее развитие миотомов определяется с момента их закладки, независимо от условий развития ([8]). В последнее время получены экспериментальные данные, опровергающие наличие в сомите необратимо детерминированных миотомной и склеротомной областей ([15]). Описано образование хряща из тех областей миотома, которые в нормальных условиях развития дают мышечные волокна. Отсутствие детерминированности миотомов доказывается также фактами превращения части миобластов в соединительную ткань в условиях нормального развития ([12]) и случаями происхождения мускулатуры конечностей и части вентральной стенки тела у земноводных, птиц и млекопитаю-

щих из соматоплевральной мезенхимы а также части дорсального мускульного тяжа из склеротомной мезенхимы.

Принимая во внимание вышеприведенные литературные данные и результаты наших наблюдений, следует отказаться от представления, что эпителиальное или мезенхимное расположение мезодермальных клеток связано только с каким-либо одним определенным характером будущих мышечных закладок.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. Л. Брауде, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, **12**, 135 (1954). [2] Г. Л. Брауде, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, **14**, 218 (1955). [3] Е. А. Вальштрем, Уч. зап. Ленингр. пед. инст., **110**, 23 (1955). [4] Л. В. Данилова, ДАН, **84**, № 5, 1105 (1952). [5] А. А. Заварзин, Избранные труды, **3**, 1941—1950, стр. 419. [6] З. С. Кацнельсон, Усп. совр. биол., **5**, в. 6, 1024 (1936). [7] А. Н. Студитский, А. Р. Стриганова, Восстановительные процессы в скелетной мускулатуре, Изд. АН СССР, 1951, стр. 170. [8] Н. Г. Хлопин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, Изд. АН СССР, 1946, стр. 491. [9] В. К. Шмидт, Изв. Биол. научно-иссл. инст. при Пермском унив., **4**, в. 3, 85 (1925). [10] В. К. Шмидт, Zs. mikr.-anat. Forsch., 8, 97 (1927). [11] E. O. Butcher, Am. J. Anat., **44**, № 2, 381 (1929). [12] E. O. Butcher, Am. J. Anat., **33**, № 2, 177 (1933). [13] E. F. Byrnes, J. Morphol., **14**, № 2, 106 (1898). [14] S. R. Detwiler, Neuroembryology, N. Y., 1936. [15] H. Holtzer, S. Detwiler, J. Exp. Zool., **123**, 2, 335 (1953). [16] N. W. Ingalls, Arch. mikr. Anat. u. Entw., **70**, 506 (1907). [17] S. Kaestner, Arch. mikr. Anat. u. Entw., Spl.— Bd., 1 (1890). [18] I. Kollmann, Arch. Anat. u. Entw., 39 (1891). [19] W. H. Lewis, Anat. Rec., **4**, 183 (1910). [20] A. M. Paterson, Quart. J. mikr. sciens, **28**, 109 (1888). [21] G. Politzer, W. R. Arch. Entw. Organ., **147**, H. 6 (1955). [22] I. W. Saunders, Anat. Rec., **100**, № 4, 756 (1948). [23] W. Straus, M. Rawles, Am. J. Anat., **92**, № 3 (1953). [24] L. W. Williams, Am. J. Anat., **11**, 55 (1910—1911).

Доклады Академии наук СССР
1959. Том 127, № 2

ЭМБРИОЛОГИЯ

О. Б. ШУМКИНА

РАЗВИТИЕ МЕЗОНЕФРОСА В ЗАРОДЫШЕВОМ ПЕРИОДЕ У ОВЦЫ И КОРОВЫ (OVIS ARIES И BOS TAURUS)

(*Представлено академиком А. Н. Бакулевым 30 III 1959*)

Для выяснения причины изменений, произошедших в мезонефросе жвачных, необходимо изучить процесс развития мезонефроса у различных представителей этой группы млекопитающих.

Работы Бремера ([8],[9]) и Девис и Девис ([12]) показали, что все жвачные обладают, видимо, особым строением переднего отдела мезонефроса, который развивается в гигантский комплекс. Такое строение мезонефроса обеспечивает зародышам этой группы животных начало функции выделения на очень ранних стадиях развития.

Настоящее сообщение посвящено сопоставлению развития мезонефроса овцы и коровы в течение зародышевого периода.

Работа проведена на датированных зародышах каракульской овцы и датированных и недатированных зародышах коровы мясной породы, полученных в Астраханской области. Определение возраста недатированных зародышей проводилось путем сравнения их с датированным материалом. Возраст зародышей отсчитывался с момента покрытия до времени забоя.

Всего было использовано 27 зародышей овцы возраста 16—32 суток и 13 зародышей коровы 22—35 суток развития.

Для удобства сопоставления мы взяли несколько узловых стадий в развитии мезонефроса.

Стадия закладки мезонефроса. Зародыш овцы — 17 сутки; зародыш коровы — 22 сутки. У овцы первая закладка нефрогенного тяжа была обнаружена у зародышей, обладающих 7 парами сомитов*. На этой стадии развития нефрогенный тяж виден как темноокрашенная группа клеток, расположенная в средней пластинке мезодермы. Сходную картину показал Боннэ ([7]) для 6-сомитного зародыша овцы возраста 16,5 суток. Закладка вольфова протока впервые была обнаружена у 11-сомитного зародыша овцы. В этом возрасте он имеет вид плотного тяжа клеток, расположенного с дорсальной стороны нефрогенной ткани.

У описываемого зародыша можно увидеть разрыхление клеток нефрогенного тяжа в его вентральной области, что является закладкой гломерулярной ткани мезонефроса. Как показали Девис и Девис ([12]), закладка гломерулярной ткани в нефрогенном тяже происходит только в переднем отделе мезонефроса, тогда как в остальных его отделах гломерулярная ткань инвагинирует извне.

Первая закладка канальцев мезонефроса овцы была обнаружена нами у 17-сомитного зародыша; по Девис и Девис ([12]), мезонефрические канальцы у овцы закладываются на более ранних стадиях развития.

У зародыша коровы, обладающего 20 парами сомитов и являющегося самым ранним в нашем материале, в мезонефросе видны хорошо развитые

* Счет сомитов на 7-сомитной стадии производился с учетом 4 затылочных сомитов. Начиная с 11-сомитной стадии учитывались только 3 затылочных сомита, так как 1-й затылочный сомит к этому времени уже разрушается.

канальцы, открывающиеся в вольфов проток, который имеет полость; в гломерулярной ткани происходит формирование капилляров.

Судя по имеющимся данным, 17 сутки у зародыша овцы соответствуют примерно 22 сутками развития зародыша коровы как по уровню общего развития ([4],[5]), так и по характеру развития мезонефроса. Следовательно, у овцы на 17, а у коровы на 22 сутки происходит закладка нефрогенного тяжа, закладка вольфова протока, образование полости в вольфовом протоке, закладка канальцев и разрыхление гломерулярной ткани, а также начинается формирование капиллярной сети мезонефроса в его переднем отделе.

Стадия начала функциональной деятельности мезонефроса. Зародыш овцы 19 суток (27 сомитов); зародыш коровы — 23 суток (28—30 сомитов).

Из описываемой стадии нефрогенный тяж на уровне 7—15-го сомитов развивается в гигантский комплекс, в нем хорошо различимы камеры, отграниченные друг от друга перегородками, в стенках которых проходят капилляры, а также хорошо развиты канальцы (рис. 1 и 2, см. вклейку к стр. 427). Передние 5—6 канальцев короче остальных и имеют S-образную форму, остальные канальцы имеют вид двойной спирали ([12]). В канальцах видна дифференцировка на проксимальные и дистальные отделы. За областью гигантского комплекса расположен малодифференцированный отдел мезонефроса. Вольфов проток открывается в клоаку.

Д. Девис ([11]) высказал предположение, подтвержденное рядом гистохимических исследований, что дифференцировка мезонефрических канальцев на проксимальные и дистальные отделы может служить критерием определения начала активной функциональной деятельности мезонефроса. Он считает, что мезонефрос овцы начинает функционировать у 18-суточных зародышей, находящихся на стадии развития между 23 и 29 сомитами.

Если считать дифференцировку канальцев на проксимальные и дистальные отделы критерием начала функции мезонефроса, то у каракульской овцы мезонефрос начинает функционировать в возрасте 19 суток у 27-сомитного зародыша, а у коровы начало функциональной деятельности мезонефроса относится к 23 суткам развития.

Стадия начала функциональной деятельности зоны мальпигиевых телец. Зародыш овцы — 21 сутки; зародыш коровы — 26 суток. На этой стадии развития мезонефрос овцы и коровы состоит из трех отделов. Первую треть мезонефроса занимает хорошо развитый гигантский комплекс; за областью гигантского комплекса располагается переходная зона, которая у коровы выражена значительно слабее, чем у овцы; за переходной зоной помещается зона нормальных мальпигиевых телец. Для этой стадии характерно начало дифференцировки канальцев зоны мальпигиевых телец на проксимальные и дистальные отделы, а также появление секрета в проксимальных отделах канальцев переднего отдела гигантского комплекса. В хвостовой части гигантского комплекса сосуды в перегородках между камерами начинают собираться в гроздьевидные образования, которые показывают постепенный переход к обычным мальпигиевым клубочкам.

Стадия наивысшего развития гигантского комплекса. К 26—27 суткам развития у овцы и к 31—32 суткам у коровы гигантский комплекс достигает своего наивысшего развития. Камеры гигантского комплекса теперь густо заполнены дополнительными перегородками, которые свободно свешиваются в полость камер в местах, где последние прилегают к спинной аорте. Почти все пространство передних камер занято дополнительными перегородками, так что создается впечатление, будто бы в переднем отделе гигантского комплекса развиваются мальпигиевы клубочки. В его каудальном отделе дополнительных перегородок становится меньше. Сосуды перегородок, как и на предыдущей стадии, образуют гроздьевидные выросты, которые у овцы постепенно переходят в настоящие мальпигиевы клубочки. У коровы, хотя в последних камерах

гигантского комплекса и образуются выросты сосудов на стенках камер, нельзя найти их постепенного перехода в мальпигиевы клубочки; на этой стадии развития в мезонефросе коровы нет переходной зоны, и гигантский комплекс резко отделен от зоны мальпигиевых телец.

Стадия начала дегенерации мезонефроса. У зародыша овцы 27 суток и у зародыша коровы примерно 33 суток в головном отделе мезонефроса отмечены впервые следы дегенерации, а именно уменьшение полостей передних камер гигантского комплекса и заполнение их сосудами. С этого времени промежутки между канальцами, а также камерами гигантского комплекса начинают зарастать плотной соединительной тканью. На более поздних стадиях развития канальцы распадаются на отдельные куски ([12]).

Следует отметить, что у коровы дегенерация мезонефроса в зародышевом периоде выражена менее ясно, чем у овцы. У овцы в конце зародышевого периода можно отметить фрагментацию первых канальцев и их отделение от гигантского клубочка. У коровы дегенеративные изменения представлены только уменьшением камер гигантского комплекса и заполнением их сосудами.

При сопоставлении развития мезонефроса овцы и коровы видно, что оно у обоих видов протекает сходным образом. Закладка мезонефроса происходит на ранних стадиях развития. Примерно первая треть мезонефроса занята гигантским комплексом, который и у овцы, и у коровы располагается на уровне 7—15-го сомитов. За зоной гигантского комплекса находится переходная зона, сзади которой начинается зона мальпигиевых телец. В области гигантского комплекса очень рано наступает дифференцировка канальцев на дистальные и проксимальные отделы, и, если считать дифференцировку канальцев критерием начала их функциональной деятельности, то у обоих видов мезонефрос способен к функции уже к началу последней трети зародышевого периода.

Наряду с большим сходством в развитии мезонефроса овцы и коровы можно отметить некоторые особенности, характерные для каждого вида. Если сопоставить общее развитие овцы и коровы, то видно, что темп развития у овцы больший, чем у коровы ([4,5]). Соответственно у овцы выше темп развития мезонефроса. У коровы меньше развита переходная зона, а также менее ясно выражена дегенерация мезонефроса в конце зародышевого периода.

Бремер ([8]) и Девис и Девис ([12]) высказали предположение, что гигантский комплекс жвачных развивается из ряда видоизмененных канальцев мезонефроса. Если это предположение верно, то наши данные дают основание думать, что корова в развитии гигантского комплекса зашла дальше, чем овца, так как она обладает менее развитой переходной зоной. Для разрешения этого вопроса необходимо дальнейшее исследование строения и развития мезонефроса у различных групп жвачных.

Сопоставление развития мезонефроса овцы и коровы с данными по развитию других групп позвоночных ([3, 14, 15, 17]) позволяет нам сделать следующие выводы:

1. Мезонефрос жвачных развивается, вероятно, в основном за счет мезонефрической закладки; исключением могут являться только первые канальцы гигантского комплекса, которые могли возникнуть за счет рудиментарной закладки пронефроса.

2. Своеобразное развитие кровеносной системы гигантского комплекса можно рассматривать как новообразование, связанное со специфическими условиями развития и ранней функциональной деятельностью мезонефроса жвачных. У жвачных дифференцировка нефрогенного тяжа и сосудов гигантского комплекса наступает на очень ранних стадиях развития, когда про- и мезонефрические закладки еще не успели обособиться и находятся в связи с той частью средней пластинки мезодермы, которая идет на образование кровеносных сосудов.

3. У млекопитающих время закладки мезонефроса, его строение и на-
чало функциональной деятельности тесно связано с типом строения пла-
центы ([9]). Как известно, у парнокопытных происходит поздняя имплантация
зародышевого пузыря. У овцы, коровы и свиньи зародышевый пузырь им-
плантируется в последней трети зародышевого периода ([1, 2, 4–6, 18]). Позднюю
имплантацию их зародышевых пузырей следует считать причиной раннего
развития мезонефроса у парнокопытных. При этом приспособление к ранней
деятельности мезонефроса у парнокопытных шло в двух направлениях:
у нежвачных — в направлении увеличения размера мальпигиевых телец
([16]), у жвачных — в направлении изменения переднего отдела мезонефроса
в гигантский комплекс.

Следует отметить, что быстрый рост аллантоиса у парнокопытных не
столько связан с началом функциональной деятельности мезонефроса ([9]),
сколько является главным образом приспособлением к установлению тес
ного контакта очень длинного зародышевого пузыря со стенкой матки. Кро
ме того, он служит как депо резервных питательных веществ, о чем говорят
данные, полученные при изучении плодных жидкостей различных млеко
питающих ([11, 13, 19]).

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
4 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Канторова, ДАН, **112**, № 5, 972 (1957). [2] Б. П. Хватов, Опло
дотворение и ранние стадии развития зародышей сельскохозяйственных животных, Сим
ферополь, 1954. [3] И. И. Шмальгаузен, Основы сравнительной анатомии, М., 1947
[4] Г. А. Шмидт, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, в. 12,
(1954). [5] О. Б. Шумкина, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР
в. 22, 157 (1957). [6] R. Assheton, Trans. Roy. Soc. London, Ser. B, 198, B. 244, 14
(1906). [7] R. Bonnet, Основания эмбриологии домашних животных, С.—П., 1898
[8] J. L. Bremer, Anat. Rec., **10**, № 1, 1 (1915). [9] J. L. Bremer, Am. J. Anat.
19, № 1—2, 179 (1916). [10] J. Davies, J. Anat., **85**, № 1, 6 (1951). [10] J. Davies
J. Anat., **85**, № 1, 6 (1951). [11] J. Davies, Am. J. Anat., **19**, № 2, 263 (1952). [12] J
Davies, D. Davies, Proc. Zool. Soc. London, **120**, № 1, 73 (1950). [13] J. Davies
J. Rauth, J. Embryol. and Exptl. Morphol, **5**, № 1, 32 (1957). [14] W. Felix, Hand
buch der Entwicklungsgeschichte des Menschen, Keibel und Mall, **2**, kap. 19, Leipzig, 191
S. 732. [15] E. A. Fraser, J. Anat. London, **54**, № 4, 287 (1920). [16] J. MacCallun
Am. J. Anat., **1**, № 3, (цитировано по Bremer, J., 1915), 250 (1902). [17] T. W. Torrey
Am. J. Anat., **72**, № 1, 113 (1943). [18] W. A. Wimsatt, Am. J. Anat., **87**, № 3, 39
(1950). [19] G. B. Wislocki, Anat. Rec., **63**, № 2, 183 (1935).

36